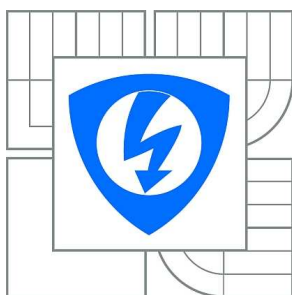


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI EPOXIDOVÉ PRYSKYŘICE PLNĚNÉ NANOČÁSTICEMI

DIELECTRIC PROPERTIES OF EPOXY WITH NANO PARTICLE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

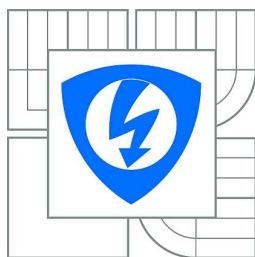
Bc. TOMÁŠ RÁČEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. HELENA POLSTEROVÁ, CSc.

BRNO 2010



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav elektrotechnologie

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Elektrotechnická výroba a management

Student: Bc. Tomáš Ráček

ID: 89095

Ročník: 2

Akademický rok: 2009/2010

NÁZEV TÉMATU:

Dielektrické vlastnosti epoxidové pryskyřice plněné nanočásticemi

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou nanokompozitních materiálů.

Prostudujte metody měření elektrických vlastností izolačních materiálů.

Vytvořte vzorky nanokompozitu složeného z epoxidové pryskyřice a nanočástic oxidu titaničitého v různém procentním plnění. Sledujte vliv nanočásticového plniva na elektrické vlastnosti materiálů.

Naměřené výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2010

Termín odevzdání: 27.5.2010

Vedoucí práce: Ing. Helena Polsterová, CSc.

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Tomáš Ráček
Bytem: Pardubice, K Olšině 85, 530 09
Narozen/a (datum a místo): 28. 8. 1983, Hradec Králové

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1 Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
- ☒ diplomová práce
- ☐ bakalářská práce
- ☐ jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....
(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Dielektrické vlastnosti epoxidové pryskyřice plněné
nanočásticemi
Vedoucí/ školitel VŠKP: Ing. Helena Polsterová, CSc.
Ústav: Ústav elektrotechnologie
Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☒ tištěné formě – počet exemplářů 2
- ☒ elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
 - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
 - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
 - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
 - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 27. 5. 2010

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá rozbořem základní problematiky dielektrik a nanokompozitů. Popisuje výrobu experimentálních vzorků nanokopozitů z epoxidové licí pryskyřice a nanočástic oxidu titaničitého v různém hmotnostním plnění. Dále je práce zaměřena na měření a vyhodnocení dielektrických vlastností připravených vzorků. Sleduje vliv hmotnostního plnění, teploty a frekvence elektrického pole na vnitřní rezistivitu, relativní permitivitu a ztrátový činitel.

Abstract:

This diploma thesis is focused on the analysis of basic problematics of dielectrics and nanocomposites. It describes the fabrication of experimental samples of nanocomposites from sealing epoxy resin and nanoparticles of titanium dioxide with various weight filling. Further, the thesis deals with measuring and evaluation of dielectric properties of the samples. It examines the influence of weight filling, temperature and frequency of the electric field on volume resistivity, relative permittivity and loss factor.

Klíčová slova:

Dielektrikum, epoxidová licí pryskyřice, nanočástice, oxid titaničítý, výroba nanokopozitu, permitivitam, ztrátový činitel, vliv teploty.

Keywords:

Dielectric, epoxy sealing resin, nanoparticles, titanium dioxide, nanocomposite fabrication, dielectric constant, loss factor, temperature influence.

Bibliografická citace díla:

RÁČEK, T. *Dielektrické vlastnosti epoxidové pryskyřice plněné nanočásticemi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 62 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Helena Polsterová, CSc.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 27. 5. 2010

.....

Poděkování: (příklad)

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Heleně Polsterové, CSc. za cenné rady a velmi užitečnou odbornou pomoc při řešení a zpracování bakalářské práce.

Obsah

1	ÚVOD	6
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	7
2.1	DIELEKTRIKA A IZOLANTY	7
2.2	FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI DIELEKTRIK.....	8
2.2.1	<i>Dielektrická polarizace</i>	<i>8</i>
2.2.2	<i>Permitivita dielektrik.....</i>	<i>10</i>
2.2.3	<i>Dielektrické ztráty</i>	<i>12</i>
2.2.4	<i>Dielektrikum ve střídavém poli</i>	<i>13</i>
2.2.5	<i>Průraz dielektrika</i>	<i>16</i>
2.2.6	<i>Dielektrická vodivost.....</i>	<i>17</i>
2.2.7	<i>Dielektrická absorpce</i>	<i>18</i>
2.3	NANODIELEKTRIKA	21
2.3.1	<i>Ideální kompozit.....</i>	<i>21</i>
2.3.2	<i>Fyzika a chemie rozhraní.....</i>	<i>23</i>
2.3.3	<i>Mechanické vlastnosti kompozitu</i>	<i>25</i>
2.3.4	<i>Elektrické vlastnosti kompozitu</i>	<i>26</i>
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	30
3.1.1	<i>Použité materiály</i>	<i>30</i>
3.1.2	<i>Receptura</i>	<i>32</i>
3.1.3	<i>Příprava vzorků.....</i>	<i>32</i>
3.1.4	<i>Návrhy zlepšení postupy přípravy.....</i>	<i>37</i>
3.2	EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ A POSTUP MĚŘENÍ	38
3.2.1	<i>Měření základních parametrů vzorků.....</i>	<i>38</i>
3.2.2	<i>Měření frekvenčně teplotní závislosti permitivity a ztrátového činitele</i>	<i>42</i>
3.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	45
4	ZÁVĚR	58

1 Úvod

Oblast nanomateriálů je v současnosti jednou z nejperspektivnějších a nejrychleji se rozvíjejících a zasahuje prakticky do všech vědních oborů. Na základě nanomateriálů vznikají zcela nové technologie, ale často se jich využívá i v kombinaci s materiály prověřenými, k jejich modifikaci a zlepšení jejich vlastností. Ani elektrotechnické materiály nejsou výjimkou.

Epoxidové pryskyřice patří v elektrotechnice mezi hojně používané materiály, a to zejména pro své dobré elektrické, mechanické i tepelné vlastnosti, pro jednoduchost tvarování i zalévání. Jejich vlastnosti jsou často upravovány přidáváním různých druhů plniv.

V diplomové práci jsme aplikovali částice nanometrických rozměrů jako plnivo, abychom zkoumali jejich vliv na vlastnosti epoxidové licí pryskyřice. Motivem byly studie předpokládající značný vliv takto malých částic na strukturu polymeru, jakým epoxidová pryskyřice je, a poukazující na možnost vzniku materiálu značně odlišných vlastností, než jaké mají materiály s běžnými plnivy.

Úkolem naší práce bylo seznámit se s problematikou nanokompozitů a připravit vhodné vzorky, na kterých provedeme měření a vyhodnocení základních dielektrických vlastností takového materiálu a budeme sledovat vliv teploty, frekvence a obsahu plniva na tyto vlastnosti.

2 Teoretická část

2.1 Dielektrika a izolanty

Elektrické izolanty jsou látky, které v ideálním případě neobsahují žádné volné nosiče náboje. Jejich účelem je vytvoření potenciálového rozdílu mezi vodiči.

Dielektrika jsou látky, ve kterých může existovat elektrické pole. Jejich rozhodující vlastností je schopnost polarizovat se v elektrickém poli (akumulovat elektrickou energii), která je žádoucí při vytváření kapacitních prvků.

Základními veličinami charakterizujícími dielektrika jsou:

- vnitřní rezistivita ρ_v
- povrchová rezistivita ρ_p
- relativní permitivita ϵ'
- ztrátový činitel $\operatorname{tg} \delta$
- elektrická pevnost E_p

Dielektrika dělíme například podle typu molekul:

- Nepochární (neutrální) - vázané elektrické náboje jsou rozloženy souměrně a jejich těžiště splývají. Působením elektrického pole se symetrie poruší. Tím získávají přídatný (indukovaný) dipólový moment.
- Polární (dipólové) – vlastní (neindukovaný) elektrický dipól. V přítomnosti elektrického pole se dipólové molekuly stáčí do směru pole. Tím získají přídatný (indukovaný) dipólový moment. Ten se vektorově skládá se stálým dipólovým momentem.

2.2 Fyzikální vlastnosti dielektrik

2.2.1 Dielektrická polarizace

Polarizací dielektrika rozumíme posun elektrických nábojů v látce po přiložení vnějšího elektrického pole, doprovázený vznikem dipólového momentu. Vlivem vnějšího elektrického pole jsou ionty, jádra atomů a elektronové obaly atomů přitahovány k opačně nabitým elektrodám (dipólové molekuly se natáčí do směru pole, pokud je látka obsahuje), přičemž jim v tomto pohybu brání vazebné síly, nebo tepelný pohyb molekul. Po vymizení vnějšího pole indukovaný dipól zanikne, v případě polárních látek se jednotlivé molekuly chaoticky orientují vlivem tepelného pohybu.

Stav polarizovaného dielektrika popisujeme vektorem polarizace, představujícím úhrnný dipólový moment zorientovaný ve směru pole vztažený k objemové jednotce dielektrika:

$$\vec{P} = \frac{\sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i}{V} \quad [C.m^{-2}] \quad (1)$$

V dielektrických látkách se obvykle vyskytuje několik druhů polarizačních mechanismů najednou. Každý se vyznačuje určitými vlastnostmi, přičemž slabší z nich bývají překryty silnějšími mechanismy.

Polarizační mechanismy můžeme rozdělit takto:

- a. polarizace rychlé (pružné),
 - polarizace elektronová
 - polarizace iontová (pružná)
- b. polarizace pomalé (relaxační)
 - polarizace dipólová
 - polarizace iontová (relaxační)
- c. polarizace zvláštní
 - polarizace migrační (relaxační)
 - polarizace samovolná (relaxační)
 - polarizace trvalá (relaxační)
 - polarizace rezonanční (pružná)

Pružné polarizace (rychlé) - jsou charakterizovány posunem částic. Posunutá rovnovážná poloha je dána rovnováhou elektrických a vazebných sil. Tyto polarizace jsou velmi rychlé a vzhledem k mohutnosti vazebných sil téměř nezávislé na vnějších podmínkách.

Elektronová polarizace - vzniká posunutím elektronového obalu vzhledem k jádru atomu, převážně pohybem valenčních elektronů. Doba ustálení je řádově 10^{-15} s, vyskytuje se při všech používaných frekvencích a je nepřímo úměrně závislá na teplotě (vliv tepelné roztažnosti na koncentraci). Vyskytuje se u všech dielektrik a není spojena s dielektrickými ztrátami. [1]

Iontová pružná polarizace - je způsobena vychýlením iontů z jejich rovnovážných poloh elektrickým polem. Vyskytuje se u všech látek, jejichž charakter vazby mezi atomy je alespoň částečně iontový. Vzhledem k hmotnosti iontů je doba jejího ustálení delší než u elektronové a to 10^{-12} - 10^{-13} s. Odpovídající polarizovatelnost je přímo úměrná velikosti náboje iontu a nepřímo jejich hmotnosti. Vyskytuje se v celém rozsahu frekvencí a není spojena se ztrátami. [1]

Polarizace pomalé (relaxační) – jsou spojeny se slabšími vazebnými silami a posunutí náboje je větší. Vzdálenost posunutí není úměrná elektrickému poli, ale určuje ji především struktura látky. Doba ustálení je poměrně dlouhá s exponenciálním průběhem charakterizovaným tzv. relaxační dobou τ . Nepružné polarizace jsou závislé silně teplotně a frekvenčně.

Polarizace dipólová (orientační) - vyskytuje se u polárních látek a vzniká v důsledku natáčení dipólů působením elektrického pole. Tato polarizace je spojena s tepelným pohybem molekul. Je závislá na frekvenci a silně závislá na teplotě. Doba ustanovení je 10^{-8} - 10^{-12} s u látek nízkomolekulárních, ale u makromolekulárních látek je tato doba o mnoho řádů vyšší. Je doprovázená ztrátami energie v dielektriku. [1]

Polarizace relaxační iontová – je typická pro látky jako anorganická skla a anorganické krystaly s velkým obsahem poruch. Její podstata spočívá v pohybu iontů uzavřených uvnitř dutiny. Je frekvenčně i teplotně závislá a její doba ustanovení je 10^{-8} - 10^{-12} s. [1]

Polarizace zvláštní - tato skupina zahrnuje zvláštní polarizační mechanismy, které nemůžeme zařadit do žádné ze dvou předchozích skupin.

Polarizace migrační – je ze všech polarizačních mechanismů nejpomalejší. Vyskytuje se u látek s makroskopickými nehomogenitami (látky s částicovými či vláknitými plnivými, pórové a pěnové materiály). Její podstatou je pohyb volných nábojů, které se hromadí v místech přechodů mezi látkami s různou vodivostí. Tato polarizace je doprovázena ztrátami energie a je závislá na teplotě. Projevuje se pouze v oblasti velmi nízkých kmitočtů. [6]

Polarizace samovolná – vyskytuje se ve feroelektrikách, látkách obsahujících tzv. domény – oblasti mající nesymetrické rozložení elektrického náboje bez přítomnosti vnějšího elektrického pole. I když domény mají permanentní dipólový moment, látka jako celek se jeví nepolarizovaná, vzhledem k tomu, že jednotlivé domény jsou orientovány nahodile. Jelikož tepelný pohyb působí proti orientaci do domén, tento typ polarizace s teplotou klesá, až při Currieho teplotě zcela zanikne.

Polarizace trvalá (permanentní) - se vyskytuje u některých polárních látek s malou elektrickou vodivostí. [6] Technicky je této polarizace využíváno v látkách známých jako elektrety. Elektrem je dielektrická látka, která je po polarizaci schopna vytvářet ve svém okolí elektrické pole po dlouhou dobu.

Polarizace rezonanční – vzniká rezonancí frekvence vnějšího elektrického pole s frekvencí tepelných kmitů elektronů nebo iontů, nebo s charakteristickou frekvencí defektních elektronů. Projevuje se u všech dielektrik v optických kmitočtech. V případě defektních elektronů se projevuje na nižších frekvencích.

2.2.2 Permittivita dielektrik

Relativní permitivita ϵ_r je makroskopická veličina, charakterizující polarizační schopnosti dielektrik. Definujeme ji jako poměr kapacity kondenzátoru s uvažovaným dielektrikem a s vakuem:

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_o} \quad [-] \quad . \quad (2)$$

Má tedy praktický význam jako veličina popisující schopnost dielektrik polarizovat se v elektrickém poli, přičemž její velkou výhodou je měřitelnost.

Velikost dipólových momentů jednotlivých částic závisí na intenzitě elektrického pole a definujeme ji vztahem:

$$\vec{p}_i = \alpha \cdot \vec{E}, \quad (3)$$

kde α je polarizovatelnost, která vyjadřuje schopnost částic se polarizovat (dipólový moment částice v jednotkovém elektrickém poli).

Polarizaci izolantu pak lze zapsat jako:

$$\vec{P} = n \cdot \vec{p}_i = n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_i = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E}_i. \quad (4)$$

Intenzita vnitřního elektrického pole E_i je dána vzájemnou interakcí částic a je dána superpozicí vnějšího elektrického pole E a pole jednotlivých dipólů částic. Vnitřní intenzita závisí na struktuře konkrétní látky a je velmi obtížné ji určit.

Permitivita složených dielektrických soustav

Mnohé izolanty, které se používají v technické praxi, jsou soustavy složené ze dvou a více materiálů. Souvislost mezi dielektrickou permitivitou u vícesložkového izolantu a permitivitou jeho složek lze odvodit ze vzorce pro směsné dvousložkové dielektrikum. Pro heterogenní izolanty skládající se ze dvou složek s podobnými hodnotami permitivity odvodil Lichtenecker rovnici:

$$\epsilon^k = x_1 \epsilon_1^k + (1 - x_1) \epsilon_2^k, \quad [1] \quad (5)$$

kde:	$\epsilon, \epsilon_1, \epsilon_2$	jsou permitivity složeného izolantu a jeho složek,
	$x_1, x_2 = 1 - x$	jsou objemové koncentrace obou složek,
	$k < -1 : +1 >$	konstanta charakterizující strukturu složeného izolantu.

V případě vrstveného dielektrika, kde je vektor intenzity elektrického pole kolmý na jeho vrstvy, se jednotlivé složky uspořádají sériově a konstanta k bude rovna -1 a rovnici (5) přepíšeme do tvaru [1]:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{x_1}{\varepsilon_1} + \frac{(1-x_1)}{\varepsilon_2}. \quad (6)$$

Pokud jsou vrstvy rovnoběžné s vektorem intenzity elektrického pole, pak jsou složky uspořádány paralelně a rovnice (5) přechází do tvaru:

$$\varepsilon = x_1 \varepsilon_1 + (1-x_1) \varepsilon_2. \quad (7)$$

V případě, že dielektrikum není vrstvené a jednotlivé složky jsou v něm uspořádané chaoticky, se koeficient k blíží k nule a Lichteneckerova rovnice nabude tvaru:

$$\ln \varepsilon = x_1 \ln \varepsilon_1 + (1-x_1) \ln \varepsilon_2. \quad (8)$$

2.2.3 Dielektrické ztráty

Při pohybu volných i vázaných nábojů, který je vyvolán elektrickým polem, v němž se dielektrika nachází, se část energie změní na teplo následkem srážek nosičů s okolními částicemi. Tento jev nazýváme dielektrickými ztrátami a je v elektroizolačních materiálech nežádoucí.

Celkové dielektrické ztráty se skládají z různých druhů ztrát, které se liší svojí fyzikální podstatou, přesto je ale jejich vliv na dielektrikum souhlasný. Podle jejich fyzikálních vlastností je můžeme rozdělit následovně:

Ztráty vodivosti – vyskytují se u všech druhů dielektrik, vyvolává je stejnosměrné i střídavé elektrické pole. Jsou způsobeny srážkami volných nosičů náboje s částicemi tvořícími strukturu látky a projevují se přeměnou elektrické energie na tepelnou.

Polarizační ztráty - mají významný podíl na celkové výši ztrát. Jsou podmíněné polarizačními pochody v dielektriku. Velikost těchto ztrát a jejich teplotní a frekvenční závislosti vycházejí z druhu vyskytujících se polarizací. U pružných polarizací jsou nosiče náboje přemisťovány jen na krátké vzdálenosti, prakticky nedochází k předávání kinetické energie a proto jsou tyto polarizace téměř bezztrátové. U pomalých polarizací dochází naproti tomu k přesouvání nosičů náboje na nepoměrně větší vzdálenosti, na kterých předávají značné množství své energie a proto jsou ztrátové. Ke ztrátám patří

ještě tzv. rezonanční ztráty, které se v dielektriku vyskytují až při kmitočtech odpovídajících kmitočtu světelného spektra a jsou charakterizovány silnou selektivitou při určitém kmitočtu.

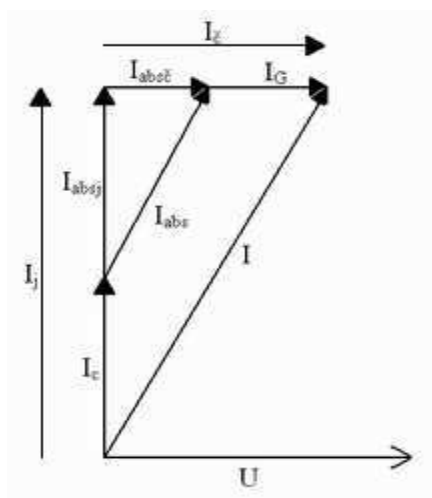
Ionizační ztráty - vyskytují se u plynů a u kapalných dielektrik, které obsahují plynové vměsky. Podmínkou vzniku ztrát je překročení tzv. prahu ionizace daného plynu.

2.2.4 Dielektrikum ve střídavém poli

Ztráty jsou příčinou změny fázového úhlu φ mezi napětím a proudem. V kondenzátoru s dielektrikem, který je připojený na zdroj střídavého napětí, předbíhá proud napětí o fázový úhel φ který je menší než $\pi/2$ a platí:

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - \delta, \quad (9)$$

přičemž δ je ztrátový úhel, který vyjadřuje míru nedokonalosti dielektrika. Poměry v dielektriku vyjadřuje vektorový digram na obrázku 1, kde:



I_e - je proudová složka vyvolaná rychlými polarizacemi a nabíjením tzv. geometrické kapacity,

I_{abs} - absorpční proud vyvolaný pomalými polarizacemi,

I_{absz} - činná složka absorpčního proudu,

I_{absj} - jalová složka absorpčního proudu,

I_G - vodivostní proud dielektrikem.

obr. 1: Vektorový diagram dielektrika

Velikost ztraceného výkonu (ztrát v dielektriku) lze vyjádřit z výkonu střídavého proudu:

$$P_z = U \cdot I \cdot \cos \varphi. \quad (10)$$

Pokud efektivní hodnotu proudu procházejícího dielektrikem vyjádříme jako:

$$I = \frac{U}{Z} = U \cdot \omega \cdot C, \quad (11)$$

potom můžeme ztrátový výkon zapsat takto:

$$P_Z = U^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \cos \varphi = U^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \sin \delta. \quad (12)$$

Vzhledem k velmi malému ztrátovému úhlu reálných dielektrik a vzhledem k tomu, že pro malé úhly do 5° platí, že $\sin \delta = \operatorname{tg} \delta$, můžeme vztah (8) přepsat do tvaru:

$$P_Z = U^2 \cdot \omega \cdot C \cdot \operatorname{tg} \delta, \quad (13)$$

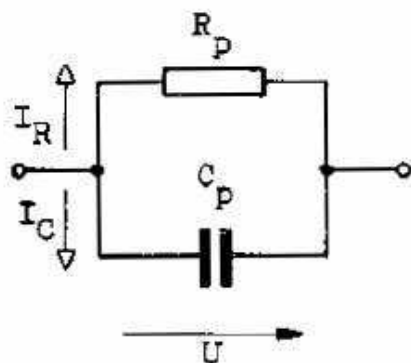
kde $\operatorname{tg} \delta$ je ztrátový činitel, který vyjadřuje míru energie ztracené v dielektriku (změnou na teplo). Ztrátový činitel je bezrozměrná veličina, která u běžných dielektrik dosahuje hodnot 10^{-4} až 10^{-1} a udává se desetinným číslem.

Pro účely výpočtů ztrátového výkonu nebo ztrátového činitele nahrazujeme dielektrikum ekvivalentním zapojením. Zapojení je buď sériové nebo paralelní a skládá se z prvků bezztrátových a prvků vyjadřujících ztráty. Náhradní zapojení volíme tak, aby fázový úhel a činný výkon odpovídal těmto veličinám v uvažovaném dielektriku.

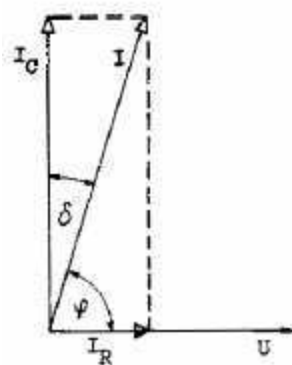
Pro paralelní dvouprvkové zapojení platí:

$$P_Z = U^2 \cdot \omega \cdot C_p \cdot \operatorname{tg} \delta, \quad (14)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega \cdot R_p \cdot C_p}. \quad (15)$$



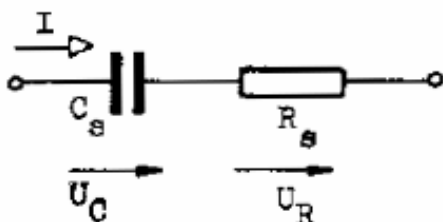
obr. 2: Paralelního dvouprvkové zapojení



obr. 3: Vektorový diagram paralelního dvouprvkového zapojení

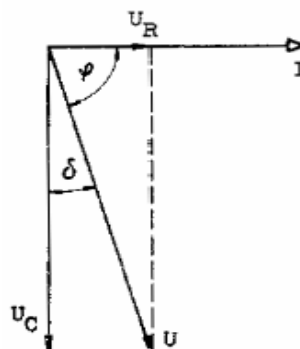
Pro sériové dvouprvkové zapojení platí:

$$P_z = U^2 \cdot \omega \cdot C_s \cdot \frac{\operatorname{tg} \delta}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}, \quad (16)$$



obr. 4: Sériové dvouprvkové zapojení

$$\operatorname{tg} \delta = \omega \cdot R_s \cdot C_s. \quad (17)$$



obr. 5: Vektorový diagram sériového dvouprvkového zapojení

Zavedeme komplexní permitivitu ε^* definovanou vztahem:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (18)$$

kde reálná složka je rovna relativní permitivitě ε_r a imaginární vyjadřuje ztráty.

Ve střídavém elektrickém poli je elementární dipól charakterizován vlastní relaxační frekvencí ω_r , kterou se může při dané teplotě pohybovat. Ta je ve vztahu s relaxační dobou $\tau = \omega_r^{-1}$. Pokud je úhlová frekvence vnějšího elektrického pole o hodně menší, dipóly se natáčí s malým časovým zpožděním (malé ztráty) a během jedné půlperiody se všechny stihnou zorientovat do směru pole, což se projeví vysokou relativní permitivitou. Blíží-li se frekvence ω_r , dipóly přijímají maximum energie a ztráty jsou vysoké. S dalším vzrůstem frekvence permitivita prudce klesá, neboť dipóly už nestačí rotovat spolu s vnějším elektrickým polem. Pokud frekvence dále narůstá, pohyb dipólů prakticky ustane a permitivita i ztráty jsou malé [2]. Za předpokladu, že se uplatňuje pouze jeden relaxační čas, můžeme složky komplexní permitivity vyjádřit Debyeovými rovnicemi:

$$\varepsilon' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad (19)$$

$$\varepsilon'' = \omega \cdot \tau + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad (20)$$

Kde $\varepsilon(0)$ a $\varepsilon(\infty)$ představují limitní hodnoty pro $\omega \rightarrow 0$, resp. $\omega \rightarrow \infty$. [3]

Relaxační doba dipólů je značně ovlivněna teplotou. Při teplotách nízkých je rotace ztížena důsledkem malé pohyblivosti, dipóly mají malou vlastní frekvenci v porovnání s vnějším elektrickým polem ($\omega \gg \omega_r$). Při teplotě, kdy se uvolňuje pohyb dipólů, prudce vzrůstá ε'' , které vyjadřuje ztráty ($\omega \sim \omega_r$). Při vyšších teplotách se dipóly molekul stačí orientovat podle vnějšího elektrického pole, ε'' opět klesá. ε' po dosažení maxima opět mírně klesá vlivem narušování orientace rostoucími tepelnými kmity. Zvýšíme-li frekvenci elektrického pole, křivky se posunou směrem k větším teplotám. U reálných dielektrik se vyskytuje několik takových oblastí vedle sebe a mohou se překrývat.

2.2.5 Průraz dielektrika

Pokud vzroste napětí přiložené na dielektrikum nad určitou kritickou hodnotu, dojde v něm k rychlému lavinovému nárůstu počtu volných nosičů náboje, jejichž pohyblivost se zvyšuje a dochází k výboji. Toto napětí nazýváme průrazné. U tuhého dielektrika hovoříme o průrazu, u kterého, na rozdíl od plyných a kapalných, dochází k trvalému zhoršení elektroizolačních vlastností. Elektrickou pevnost izolantu můžeme definovat jako podíl průrazného napětí a tloušťky izolantu v místě průrazu:

$$E_p = \frac{U_p}{d_i} \quad [Vm^{-1}] \quad (21)$$

Mezi nejdůležitější činitele ovlivňující elektrickou pevnost dielektrika patří krom velikosti přiloženého napětí a tloušťky materiálu ještě homogenita elektrického pole, druh napětí, tvar jeho křivky a doba působení a také teplota.

Rozeznáváme dva základní průrazy tuhých dielektrik:

Čistě elektrický průraz nastává tehdy, je-li způsoben výhradně elektrickým polem. Ztráta izolačních schopností nastává ve velmi krátkém čase, řádově 10^{-8} s. Prorážené místo má tvar otvorů o průměru cca 0,01 mm bez známek opálení. Dochází k němu zpravidla rázovým namáháním. [3]

Tepelný průraz se uplatňuje v případě, že v dielektriku vznikne tepelně elektrická nerovnováha. Ta vzniká v případě, že množství tepla vznikajícího v dielektriku převyšuje množství tepla odváděného do okolí. Doba rozvinutí trvá sekundy, až minuty.

Okolí místa průrazu je silně ohřáté. Po průrazu zůstává vypálený otvor, jehož okolí bývá zuhelnatělé. [3]

2.2.6 Dielektrická vodivost

Všechna skutečná dielektrika, na rozdíl od ideálních, obsahují kromě vázaných nosičů i volné nosiče elektrického náboje. Pohyb těchto volných nebo slabě vázaných nosičů má za následek elektrickou vodivost. Vodivost v dielektriku je závislá na druhu nosičů elektrického náboje (velikost náboje, pohyblivost) a jejich koncentraci. Volné nosiče náboje vznikají odlišně ve slabých a silných elektrických polích.

U tuhých dielektrik můžeme vodivost dělit na:

Vnitřní elektrická vodivost je závislá na chemickém složení, struktuře a na obsahu nečistot v daném dielektriku. Může mít iontový charakter (ionty příměsí, nečistot; ionty vlastní látky), nebo elektronový (zpravidla na velmi nízké úrovni; výrazně se uplatňuje v silných elektrických polích nebo při vysokých teplotách). Je zde značná závislost konduktivity na teplotě, která je způsobená především exponenciálním nárůstem koncentrace volných nosičů, ale i zvyšováním jejich pohyblivosti. Pro jeden mechanismus vnitřní vodivosti platí vztah:

$$\gamma_v = A \cdot \exp - \frac{b}{T}. \quad (22)$$

V silných elektrických polích lze popsat změny vnitřní konduktivity empirickým vztahem podle Pooleho:

$$\gamma_v = \gamma_{v(0)} \exp \beta \cdot E. \quad (23)$$

Povrchová elektrická vodivost je podmíněná především absorbovanou vlhkostí na povrchu dielektrika. Vzhledem k tomu, že voda má značně vysokou elektrickou vodivost ($\gamma = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$), stačí i velmi tenký vodní film k tomu, aby se projevila značná povrchová vodivost.

Velikost povrchové vodivosti ovlivňuje především:

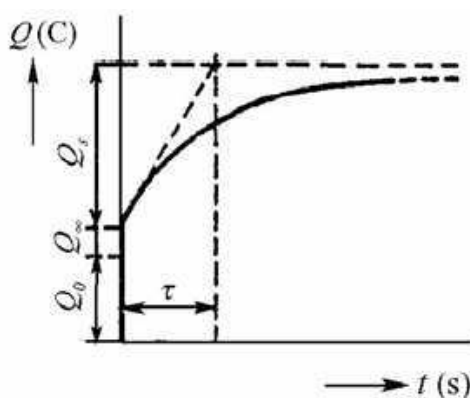
- relativní vlhkost okolního prostředí (s klesající teplotou relativní vlhkost stoupá a tím se vytváří na povrchu dielektrika vodní film).

- schopnost látky odpuzovat nebo vázat vodu (tato schopnost závisí na struktuře a povaze látky. Podle toho rozlišujeme látky na hydrofobní, které vodu odpuzují a na látky hydrofilní, které vodu přitahují.)
- čistota a hladkost povrchu dielektrika (nečistoty, které jsou usazeny na povrchu značně zvyšují povrchovou vodivost hydrofilních dielektrik, naopak čím hladší a lesklejší je povrch, tím má dielektrikum vyšší povrchovou rezistivitu. U hydrofobních materiálů je snížení povrchové rezistivity vlivem nečistot poměrně malé.)

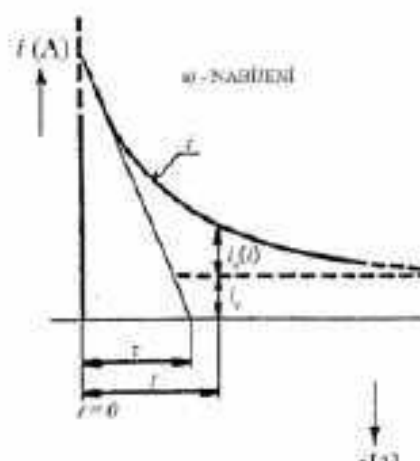
2.2.7 Dielektrická absorpce

Jedná se o nestacionární proces, který se projevuje postupným nabíjením kondenzátoru s reálným dielektrikem po jeho připojení na zdroj stejnosměrného napětí. Příčinou absorpce je dielektrická relaxace, která je důsledek pomalých (relaxačních) polarizací. Obdobný proces probíhá při odpojení zdroje.

Nabíjení kondenzátoru můžeme rozdělit do tří etap. Po připojení napětí ke kondenzátoru okamžitě přiteče náboj Q_0 , který odpovídá jeho geometrické kapacitě. V době $10^{-16} - 10^{-12}$ s po připojení přitečeme náboj Q_∞ jako důsledek rychlých polarizací. Po jejich odeznění hodnota celkového náboje Q pomalu stoupá v důsledku pomalých (relaxačních) polarizací.



obr. 6: Časový průběh náboje na kondenzátoru při jeho nabíjení [6]



obr. 7: Časový průběh proudů tekoucích dielektrikem při nabíjení

Pro nabíjecí proud i_0 platí, že jeho počáteční velikost je dána odporem R_0 zdroje napětí, přívodů a velikostí napětí U . Po nabití geometrické kapacity proud i_0 velmi rychle exponenciálně klesá, a to s časovou konstantou $\tau_0 = R_0 \cdot C$, kde C je kapacita kondenzátoru s daným dielektrikem. Proud i_d , který dielektrikem protéká po odeznění nabíjecího proudu i_0 je dán vztahem:

$$i_d(t) = i_a(t) + i_v, \quad (24)$$

kde $i_a(t)$ je absorpční (polarizační) proud. Podle Maxwella pro jeden druh relaxačního procesu platí:

$$i_a(t) = U \cdot G_a \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right), \quad [6] \quad (25)$$

kde τ_a je relaxační doba polarizace a G_a je vodivost po ustálení. Při výskytu více relaxačních procesů v látce je $i_a(t)$ rovný součtu $\sum i_p$ polarizačních proudů, vyvolaných rozvojem relaxačních polarizací. Při jejich vysokém počtu lze proud $i_a(t)$ aproximovat Curieho funkcí ve tvaru:

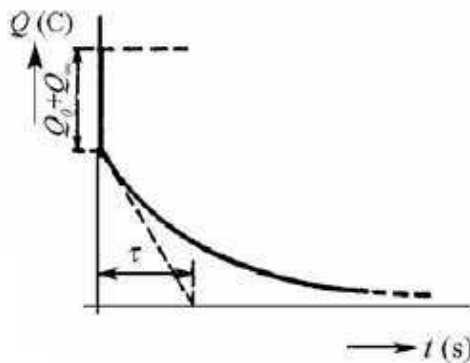
$$i_a(t) = A \cdot t^{-n}. \quad (26)$$

Velikost absorpčního proudu časem klesá k nule, tudíž se proud tekoucí dielektrikem asymptoticky přibližuje k hodnotě vodivostního proudu i_v . Rychlost poklesu absorpčního proudu závisí na vnitřní stavbě a stavu látky a tím i na druzích polarizací, které se v látce vyskytují.

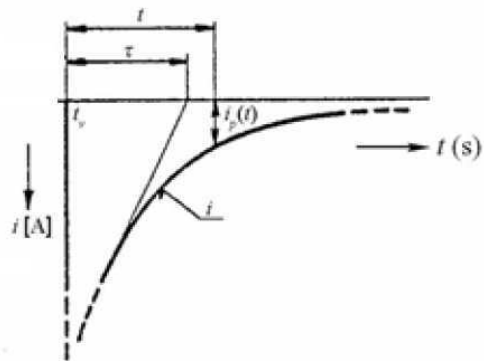
Vybíjení kondenzátoru: po odpojení zdroje stejnosměrného napětí je kondenzátor nabit na napětí U_0 které je rovno elektromotorickému napětí zdroje, přičemž počáteční náboj Q je roven:

$$Q = C \cdot U_0, \quad (27)$$

kde C je kapacita kondenzátoru. Tento náboj exponenciálně klesá, podobně jako exponenciálně rostl při nabíjení kondenzátoru.



obr. 8: Časový průběh náboje na kondenzátoru při jeho vybíjení [6]



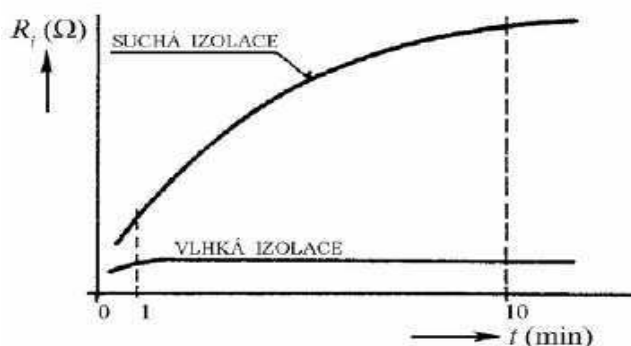
obr. 9: Časový průběh proudů tekoucích dielektrikem při vybíjení

Při vybíjení kondenzátoru prakticky okamžitě odezní proud odpovídající rychlým polarizacím, byl-li v čase t_v zdroj napětí odpojen a elektrody kondenzátoru zkratovány. Po odpojení se v dielektriku vyskytuje ještě resorpční proud který je časově proměnný. Ten je důsledkem zanikání jevů vyvolaných relaxačními polarizacemi.

Pro zjišťování materiálových vlastností daného dielektrika se v praxi velmi často využívá tzv. absorpční charakteristika dielektrika:

$$R = \frac{u}{i(t)}. \quad (28)$$

Slouží pro určování vnitřních rezistivit (konduktivit) daného dielektrika a uvažuje se údaj odporu R , respektive proudy $i(t)$ v čase 1 minuty po připojení zdroje.



obr. 10: Absorpční charakteristika suché a vlhké izolace [6]

2.3 Nanodielektrika

V oblasti elektrotechniky se zájem o nanotechnologie dělí na dva hlavní směry. V komunikačních technologiích jsou v centru zájmu stále menší prvky pro mikročipy a to především hradla s vysokou permitivitou a vnitřní propojení s permitivitou nízkou. Ve výkonové elektrotechnice je pozornost zaměřena na nanokompozity, od kterých se očekává výrazné zlepšení vlastností a to jak elektrických, tak mechanických. Nanokompozitní dielektrika jsou materiály, u nichž jsou v polymerní základní hmotě rozptýleny částice nanometrických rozměrů. I přesto, že chování nanodielektrik ještě není objasněno a mnoho studií si odporuje v jejich interpretaci, panuje všeobecné přesvědčení, že by nanokompozity mohly vést k izolantům s podstatně vylepšenými vlastnostmi.

2.3.1 Ideální kompozit

Pod pojmem ideální kompozit rozumíme homogenní izotropní základní materiál s rovnoměrně rozptýlenými kulovými částicemi plniva o poloměru r , který bude v řádu nanometrů. Budeme-li uvažovat těsně obsazenou kubickou strukturu, bude minimální vzdálenost mezi částicemi d :

$$d = r \left\{ \left[\frac{4\pi}{3} \left(1 + \frac{1-F}{F} \frac{\rho_f}{\rho_m} \right) \right]^{\frac{1}{3}} - 2 \right\}, \quad (29)$$

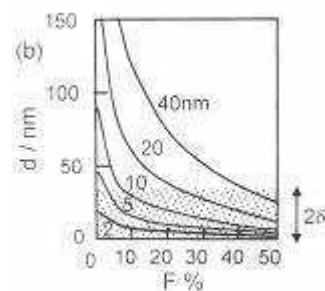
kde: Fhmotnostní procento plniva,

ρ_fhustota plniva,

ρ_mhustota základního materiálu. [8]

Je zřejmé, že d nezávisí jen na velikosti částic, ale také na obsahu plniva a vzájemném poměru hustot plniva a základní hmoty. Obrázek 11 ukazuje vzdálenost d kulových částic v závislosti na obsahu plniva v matrici s hustotou 1400 kgm⁻³, typickou pro polymerní pryskyřice a pro hustotu plniva oxidu titaničitěho 4000 kgm⁻³.

Vzdálenost mezi částicemi klesá se vzrůstající koncentrací, a pokud je průměr částic malý, velmi rychle i při koncentracích nízkých. Jak je vidět na obrázku 11 pro poloměr částic 10 nm a hmotnostní plnění 5 % je

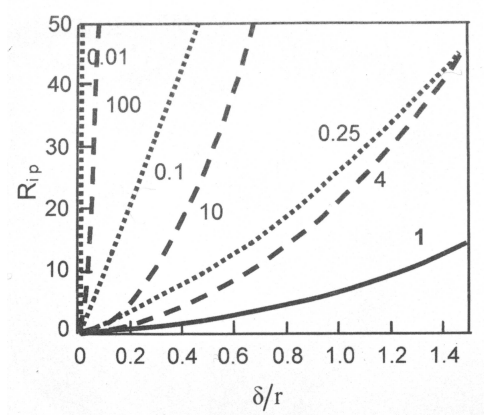


obr. 11: Minimální vzdálenost d mezi částicemi plniva v závislosti na koncentraci plniva F s parametrem poloměru částice r [8]

vzdálenost mezi sousedními částicemi cca 59 nm, ale klesne na 15 nm (méně než průměr částic) při 40 % plnění.

V místech kontaktu základní hmoty s částicemi dochází ke vzniku rozhraní, ve kterém dochází k postupným změnám od vlastností částice uvnitř až po vlastnosti okolní základní hmoty. Zde budeme pro jednoduchost předpokládat, že rozhraní je homogenní a obklopuje částici do vzdálenosti o . Obecně bude o několik nanometrů, ale v případě polymerních základních materiálů může dosahovat až hodnot okolo 40 nm. V tomto případě, jak je vidět na obrázku 11, je o srovnatelné se vzdáleností částic. V případě 20 nm částic s poměrem hustot 2,86 bude prostor mezi částicemi zcela vyplněn rozhraním. I pro 10 nm částice, a pokud budeme uvažovat rozhraní o tloušťce jen 2 nm, bude většina prostoru mezi částicemi vyplněna při plnění nad 40 %.

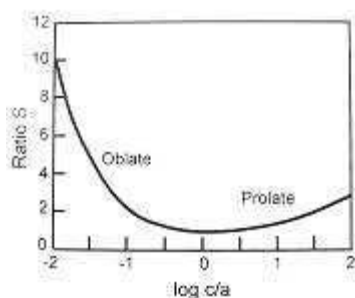
Obrázek 12 porovnává objem částic a objem rozhraní. V okamžiku, kdy poměr o/r překročí 0,26, je objem rozhraní větší než objem částic a výrazně roste s dalším zvyšováním tohoto poměru. Kontakt částic se základní hmotou tedy může vést ke vzniku nové fáze s vlastnostmi odlišnými, jak od základního materiálu, tak od plniva, a mohla by mít rozhodující vliv na vlastnosti celkového materiálu. Poměr objemu rozhraní ku základnímu materiálu a poměr objemu rozhraní ku objemu částic jsou ve vztahu:



obr. 12: Poměr objemu rozhraní ku objemu částic R_{ip} jako funkce δ/r s parametrem c/a [8]

$$R_{im} = \frac{F}{1-F} \frac{\rho_m}{\rho_f} R_{ip}, \quad (30)$$

kde: Fhmotnostní procento plniva,
 ρ_fhustota plniva,
 ρ_mhustota základního materiálu. [8]



obr. 13: Relativní změna
povrchu S částice
konstantního objemu
v závislosti na změně tvaru
částice [8]

V praxi částice zpravidla nemívají kulový tvar. Mohou být podlouhlé jako uhlíkové nanotrubičky nebo zploštělé (jako jílovité destičky). Pokud stanovíme povrch částice a jeho vliv na rozhraní a tyto vlastnosti porovnáme s kulovými částicemi, můžeme stanovit vzdálenost i mezi těmito částicemi. Uvažujeme částice oválného tvaru s poloosou otáčení délky c a poloměrem a , která má ekvivalentní objem jako kulová částice, pak $a^2 c = r^3$. Částice bude protáhlá pokud $c/a > 1$ a naopak zploštělá pokud $c/a < 1$. Obrázek 13 ukazuje, jak se mění relativní povrch S částice konstantního objemu v závislosti na změně tvaru částice. Zejména zploštělé částice jako expandované jíly vykazují velký nárůst povrchu [8].

Podíváme-li se na objem rozhraní částice z pohledu poměru c/a v souvislosti s o/r (viz Obrázek 12) uvidíme, že objem rozhraní narůstá na úkor základní hmoty tím více, čím se poměr c/a liší od 1 a to na obě strany. R_{ip} je ale omezen hodnotou 1, kdy se veškerý materiál základní hmoty přemění na rozhraní. Tomu odpovídá:

$$R_{ip} = \frac{1 - F}{F} \frac{\rho_f}{\rho_m} \quad (31)$$

Pro plnění 25 % a $\rho_f/\rho_m = 2,86$ je maximální $R_{ip}=8,6$. Toho ale nebude dosaženo pokud nebude tloušťka rozhraní větší než poloměr částice ($o/r = 1,1$), ale pro zploštělé částice s tvarovým poměrem 0,1 bude stačit o/r pouze 0,08. Pokud použijeme částice těchto tvarů, snadno se dostaneme do situace, kdy rozhraní převládne a jeho vlastnosti budou určovat výsledné vlastnosti kompozitu [8].

2.3.2 Fyzika a chemie rozhraní

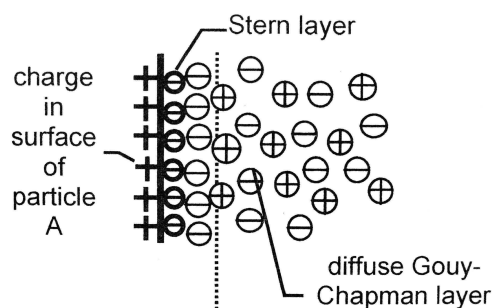
Rozhraní, jako oblast o tloušťce o s rozdílnými vlastnostmi od plniva i základní hmoty, není definované příliš vhodně, protože rozhraní je oblast, kde se struktura a vlastnosti mění spojitě od vlastností plniva k vlastnostem základní hmoty. Navíc tloušťka rozhraní může být definována různě z hlediska různých vlastností. Je také pravděpodobné, že vlastnosti rozhraní nebudou stejné v celém okolí částice. Intenzita a rozložení všech vlastností rozhraní bude záviset na výsledném působení lokálních atomárních a molekulárních sil a na tom, jak se budou měnit napříč rozhraním. Tyto síly

budou jak jaderné (např. kovalentní vazby), tak elektrické unipolární a dipólové (např. van der Waalsovy).

Unipolární náboj a jeho rozložení je důležitý z hlediska chování kompozitu. Ten může na částicích příměsi vzniknout různě, jako ionizované donorové nebo akceptorové stavy, nebo jako absorbované donory v případě izolantů, nebo jako povrchový náboj u kovů. Tyto náboje mohou vznikat při přípravě kompozitu například třením během míchání nebo elektrolyticky při použití rozpouštědel. Zde je vhodnější předpokládat, že náboj je rozmístěn na povrchu, než že jej částice nese jako celek. Potom se v základním materiálu v okolí částice vytvoří vrstva opačného náboje, která představuje elektrickou odpověď polymerní matrice a je tvořena Sternovou / Gouy-Chapmanovou dvouvrstvou. Ta se skládá, z těsně přiléhající Sternovy vrstvy a ze vzdálenější difuzní Gouy-Chapmanovy vrstvy. [8]

Význam difúzního prostorového náboje (Gouy-Chapmanova vrstva) obklopujícího každou částici spočívá v odpuzivých silách, které mezi nimi působí a tím přispívají k lepšímu rozptýlení částic v průběhu přípravy vzorku. Pokud je kompozit připraven z mleté fáze nebo roztoku, lze předpokládat, že rozložení náboje okolo částic zůstane zachováno i v pevném kompozitu, i když v méně pohyblivé formě, a bude mít vliv na jeho vlastnosti. V případě polymerní matrice se uplatní i následující rysy:

Částice omezí pohyb okolních polymerních řetězců. V základním materiálu bude volný pohyb a tedy i sféra vlivu řetězce charakterizována délkou nebo rozsahem rotace, který bude asi 50 nm. I v případě, že vazby na částici budou slabé, omezení entropie povede ke kroucení a omezení polymerní struktury a to způsobí, že vlastnosti rozhraní budou odlišné od těch v základním materiálu. Pokud bude R_g a tedy i σ velké, rozhraní v okolí jednotlivých částic se mohou překrývat i při nízkých koncentracích plniva a zásadně tak měnit mechanické, tepelné i elektrické vlastnosti vzorku. [8]

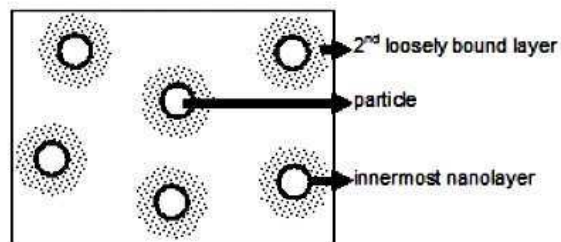


obr. 14: Stern – Gouy-Chapmanova dvouvrstva [8]

Další vliv bude mít reakce polymeru na přítomnost dvouvrstvy elektrického náboje. Tento náboj bude zachycen a lokalizován na rozhraní pomocí polarizační reakce polymeru. Obě vrstvy jsou stejného znaménka a tedy na sebe působí odpuzivě, ale jsou zachyceny v polymerní síti polarizační reakcí polymeru. To ovlivní např. entropii

struktury, lokální elasticitu a volný prostor, takže řetězce budou strnulější. Tento polymerem vázaný náboj také ovlivní vodivost a elektrickou odolnost.

Některé experimenty ukazují, že fáze rozhraní je skutečně silně nehomogenní se vzrůstající vzdáleností od částice. Polymer těsně obklopující částici je k ní fixován pevně a způsobuje pseudokrystalickou strukturu, ale další



obr. 15: Model dvoufázového okolí částice [10]

vrstva polymeru, silnější než předchozí, je vázána ztrátově [10] a může mít nežádoucí vliv na vlastnosti kompozitu. Se vzrůstající koncentrací částic bude analogicky docházet k překrývání jednotlivých vrstev.

Ve fázi formování kompozitu je přiblížení dvou částic podmíněno zkroucením příslušných polymerních řetězců a narušením rozložení náboje, což bude dále zvyšovat odpudivé síly. Na druhé straně ale slabé vazby a silné interakce mezi řetězci budou podporovat zapouzdření shluku částic v polymeru. Zapouzdření shluku částic v polymeru budou také podporovat přitažlivé síly (např. van der Waalsovy), které se nutně uplatní u přimíchávaného materiálu a které nelze snadno odstranit. Lze předpokládat, že přitažlivé síly budou tím silnější, čím bude velikost částic menší [9]. Unipolární náboj (viz. výše), který by měl podporovat rozptyl částic se v tomto případě naindukuje na shluk částic jako celek a bude se vyskytovat na jeho povrchu a zdá se, že v tomto případě k rozptylu částic nepřispěje.

2.3.3 Mechanické vlastnosti kompozitu

Přítomnost významného objemu rozhraní s odlišnými vlastnostmi od základního materiálu, který nahrazuje, ovlivní makroskopické vlastnosti kompozitu. Zatímco v základní hmotě má polymer dostatek prostoru k minimalizaci energie struktury a maximalizaci entropie, interakce s plnivem způsobí prostorová omezení a zapříčiní pseudo-krystalitu. To odpovídá skutečnosti, že tepelná vodivost těchto kompozitů je vyšší. Současně vzrůstá i teplota skelného přechodu. Rovněž můžeme pozorovat růst životnosti a mechanické pevnosti.

2.3.4 Elektrické vlastnosti kompozitu

Je zřejmé, že elektrické vlastnosti těchto kompozitů budou pozoruhodné. Lze očekávat, že elektrické vlastnosti rozhraní budou mít zásadní vliv na vlastnosti celého kompozitu. Vlastnosti materiálu nás budou zajímat ze dvou pohledů. Bude to dielektrická reakce měřená při nízkých intenzitách elektrického pole a v širokém rozsahu frekvencí, která je podmíněna lokálními vlastnostmi kontaktu částice a základního materiálu a izolačně vodivostní vlastnosti při vysokých intenzitách el. pole, které jsou závislé na přenosu náboje na velké vzdálenosti skrz systém částic a základního materiálu.

Permitivita

Obvykle je studium frekvenčně závislé permitivity $\epsilon_e(\omega)$ kompozitních materiálů založeno na předpokladu, že materiály obsahují dvě nebo více složek s rozdílnou permitivitou. Pro první přiblížení je vhodný Maxwell-Wagnerův model pro kulové neinteragující částice, s komplexní frekvenčně závislou permitivitou $\epsilon_A(\omega)$, uložené v matici s permitivitou $\epsilon_B(\omega)$. Se změnou rozměrů kompozitních částic do nanometrů se změnila i struktura těchto kompozitů ve smyslu vzniku třetí fáze rozhraní s permitivitou $\epsilon_{AB}(\omega)$, která v závislosti na jejím objemu může mít rozhodující vliv na výslednou permitivitu kompozitu $\epsilon_e(\omega)$. Navíc se permitivita této nové fáze může dramaticky a zcela nepředvídatelně měnit od permitivity plniva i základního materiálu. Vlastnosti této fáze navíc nemáme možnost zkoumat jinak než jak součást tohoto materiálu. Tím se dvoufázový model k popisu takové soustavy mění na třífázový, který je o poznání komplikovanější a je pravděpodobné, že ani tento model nebude dostatečný.

Izolační vlastnosti

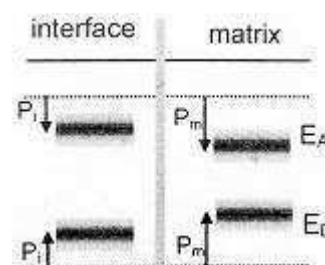
Další oblastí zájmu u nanometrických kompozitů je jejich potenciál jako izolačních materiálů s výrazně lepšími vlastnostmi jako vodivost, vyšší průrazné napětí a vyšší výdrž, zvláště v porovnání s mikrometrickými kompozity a to i přesto, že některé principy ještě nejsou dostatečně objasněny.

Vodivost

Narozdíl od permitivity je elektrická vodivost vlastností celého materiálu, jejíž podstata je v přenosu náboje napříč celým systémem. Zde nastávají dvě situace, a to když jsou částice více nebo méně vodivé než základní materiál. Uvnitř částice plniva je pohyb náboje omezen jen na polarizaci částice a způsobuje jen přechodný proud. Jakýkoliv stabilní proud vyžaduje cestu skrz celou polymerní matici a její charakter a rozsah udávají vodivost kompozitu. To ovlivňují čtyři faktory:

- 1) Charakter částice (vodič/izolant).
- 2) Rozmístění dvouvrstvy lokalizovaného náboje po povrchu částice.
- 3) Lokální změny struktury polymeru vyplývající z interakcí s částicí.
- 4) Vlastnosti základního polymeru mimo oblasti rozhraní, který zajišťuje vodivost v kompozitu.

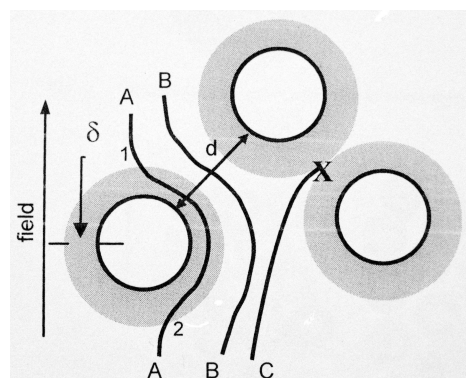
Zde je vhodný vícevrstvý model: první vázaná vrstva, druhá mezní vrstva a třetí vrstva volná s elektrickou dvouvrstvou obklopující všechny tři. V případě izolačních částic budou náboje, které se pohybují vlivem vnějšího pole, procházet oblastí nepolarizovaného polymeru. Pohyb v této oblasti, elektronový i iontový, bude pravděpodobně teplotně aktivované rezonanční tunelování mezi jednotlivými pastmi, jejichž energie bude ovlivněna lokální polarizací polymeru.



obr. 16: Akceptorové donorové a iontové energetické stavy

Energetické stavy pastí pro pohyblivé náboje ukazuje obrázek 15. Z obrázku vyplývá, že přechod náboje z okolního prostředí do rozhraní bude méně pravděpodobný než naopak.

Vliv na trasu proudu je na obrázku 16. Proudové nosiče se mohou snadno pohybovat v oblasti rozhraní a mohou i snadno přecházet z rozhraní do základní hmoty, ale problém bude s přechodem náboje ze základního materiálu do rozhraní. V důsledku toho bude proud vytlačován do oblasti mimo rozhraní. Dalším faktorem ovlivňujícím dráhu proudu bude nejbližší vzdálenost sousedních rozhraní, která je $d-2\delta$. V



Obr. 17: dráhy nosičů náboje

případě, že d bude menší než 2δ , jednotlivá rozhraní se překryjí a umožní tím průchod náboje touto cestou. Z obrázku 11 můžeme odečíst hmotnostní plnění, při kterém k této situaci dojde.

Ve skutečnosti $d-2\delta$ bude mít určitý rozptyl a tak budou vznikat oblasti jak s vodivostí v základním materiálu, tak v oblasti rozhraní a roli bude rovněž hrát orientace takové cesty vzhledem ke směru pole. Z mnohých experimentů vyplývá, že

vodivost kompozitu je závislá na velikosti částic a jejich koncentraci. Zdá se pravděpodobné, že rozhodující vliv na vodivost bude mít překrývající se rozhraní.

V případě, že částice budou vodivější než základní hmota, bude přirozená cesta nosičů náboje (elektronová vodivost) skrz částice a napříč rozhraním a základní hmotou mezi nimi po nejkratší možné dráze d . Transport náboje v této oblasti, kde pole bude mít vysokou intenzitu, bude pravděpodobně realizován polem asistovanými rezonančními přeskoky, protože d v řádu jednotek nanometrů bude pro tunelování příliš velké. V případě zvýšení koncentrace částic nebo zmenšení jejich rozměrů dojde ke snížení d a k nárůstu vodivosti.

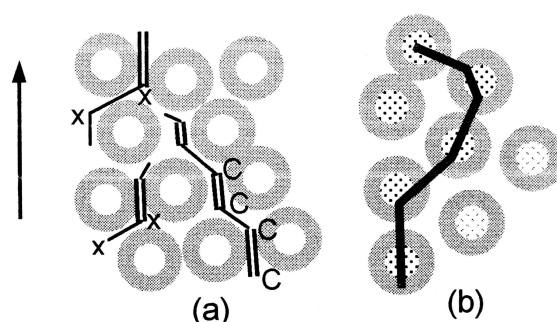
Vznik zón s rozdílnou vodivostí pomocí částic s nižší nebo vyšší vodivostí než je vodivost základního materiálu povede ve střídavém poli k vodivostním ztrátám. Tg δ bude důležitým indikátorem povahy kompozitu a úlohy částic plníva.

Prostorový náboj

V jednofázových polymerních matricích je prostorový náboj obvykle detekován v okolí elektrod a to buď injektovaný a zachycený náboj stejné polarity nebo jako náboj opačné polarity přemístěný a zachycený vně stínící elektrody. Omezení proudu do kanálů vznikajících díky přítomnosti částic a následná lokalizace injekce a odsávání nosičů na koncích těchto kanálů u elektrod může vést k omezení prostorového náboje do rozměru nanometrů. Průměrná hustota náboje na makroskopické elektrodě může být malá a výrazně nižší než u jednofázových polymerů.

Průraz

Elektrický průraz vyžaduje vznik vodivého kanálu indukovaného elektrickým polem napříč celým vzorkem. Vodivý kanál se bude zásadně lišit pro kompozity s vodivými nebo izolačními částicemi. V případě izolačních částic se jim kanál bude vyhýbat, a proto některé části kanálu nemusí být orientovány ve směru pole. V případě částic vodivých povede kanál v matici nejkratší cestou mezi částicemi. V obou případech bude průraz celým vzorkem podmíněn rozvojem částečných průrazů jednotlivými částmi kanálu a nebude se vyvíjet postupně napříč



obr. 18: Dráha elektrického průrazu v kompozitu s izolačními částicemi (a) a s vodivými částicemi (b)

celým vzorkem jako u jednofázových izolantů, ale nepravidelně v různých místech kanálu v různou dobu.

O mechanismu průrazu v jednotlivých nesouvislých úsecích kanálu se spekuluje, ale zdá se nepravděpodobné, že by se na tak malém prostoru mohla uplatnit nárazová ionizace. Předpokládá se mechanismus, který dominuje i u konvenčních izolantů, kdy elektrické pole vytváří mechanické napětí k elektrickému poli kolmé, které překonává lokální vazebné síly a vytváří prasklinky a skulinky ve směru elektrického pole rozměrů menších než mikroskopických, které pravděpodobně předchází vzniku průrazu. Jeho rozvoj bude omezen strukturou kompozitu a bude záviset na jeho orientaci vůči poli. Kanál bude rozdělen na úseky (obrázek 17(a)) a bude se vyvíjet pravděpodobně klikatě a pomalu. Výsledkem bude kanál mnohem rozvětvenější než u jednofázového izolantu.

Každý úsek praskliny v základním materiálu bude ohraničen oblastmi rozhraní, které jsou méně pružné. Pokud bude koncentrace plniva dostatečná nebo poloměr částic dostatečně malý, tak aby se $d-\delta$ blížilo nule, rozhraní se překryjí a vodivější rozhraní převezme kontrolu nad přenosem náboje. Těmto předpokladům odpovídá experiment, který prokázal pokles elektrické pevnosti kompozitu epoxidové pryskyřice plněné TiO_2 o průměru 38 nm při zvyšování koncentrace od 10 do 40 %, čemuž odpovídá pokles vzdálenosti mezi částicemi ze 120 nm na 35 nm.

V extrémních případech tvaru částic, bude rozhodující jejich orientace vůči směru elektrického pole a lze proto předpokládat různou vodivost v jednotlivých osách materiálu.

3 Experimentální část

3.1 Příprava vzorků

Příprava tohoto typu kompozitů je značně specifická a přináší mnoho nových problémů. S jejich přípravou jsme neměli žádné zkušenosti a proto postup přípravy vzorků, analýza jeho chyb a návrhy zlepšení jsou významnou částí této práce.

3.1.1 Použité materiály

Epoxidové pryskyřice

Způsobem zpracování se řadí do skupiny reaktoplastů. Základní epoxidová pryskyřice vzniká kondenzací dianu s epichlorhydrinem. Vznikají převážně lineární makromolekuly, pryskyřice je termoplastická a rozpouští se v organických rozpouštědlech. Použitelné jsou až po vytvrzení, kterého se docílí přidáním tvrdidla, jehož vlivem látka polymeruje.

Tvrdidlo je rozhodující pro vlastnosti vzniklé látky a určuje i dobu a teplotu potřebnou k vytvrzení. Tvrdidlo rozhoduje o chemických vlastnostech, smrštivosti a tepelné odolnosti. Vlastnosti vytvrzené pryskyřice ovlivňuje také teplota a doba tvrzení.

Elektrická pevnost se pohybuje okolo 25 kV mm^{-1} , permitivita v rozmezí 3,5 – 4, ztrátový činitel $\tan \delta$ je asi 0,01. Tepelná odolnost může být v rozsahu od -60°C až do 260°C .

Mezi další dobré vlastnosti patří dobrá odolnost proti vlhku, malá propustnost vodních par, výborná přilnavost i soudržnost. Tyto parametry zajišťují široké využití epoxidových pryskyřic v elektrotechnickém průmyslu.

Zde se používají jako:

- elektroizolační laky
- lepidla
- licí pryskyřice

Licí epoxidové pryskyřice, kterých se využívá jako licích hmot, mají oproti jiným pryskyřicím tyto výhody:

- při licí teplotě mají malou viskozitu a velmi dobře zatékají,
- jejich odlévání a vytvrzování je možné bez tlaku.

Některé je možné vytvrzovat i při pokojové teplotě. Mají dobrou adhezi, jsou objemově stálé a vytvrzené mají dobré elektrické, mechanické i chemické vlastnosti. Dobře odolávají mořské vodě, chlorovým derivátům i koronovému výboji. Povrch pryskyřic je hydrofobní. Povrchový odpor je asi $10^{15} \Omega$, vnitřní měrný odpor je kolem $10^{16} \Omega\text{cm}$ a jsou snadno zpracovatelné.

Příprava licí pryskyřice spočívá v jejím nahřátí a odstranění vzdušných bublin. Do pryskyřic se přidávají různá plniva za účelem zlepšení jejich elektrických mechanických i tepelných vlastností. Před odléváním se přidává tvrdidlo.

Aby bylo možné odlitek z formy snadno vyjmout, je nutné ho oddělit separační vrstvou ze silikonového laku nebo tuku. Při lití je nutné předcházet tvorbě bublin. Vytvrzování se provádí buď za tepla, nebo při pokojové teplotě, podle druhu pryskyřice.

Pro celkové dobré elektrické, mechanické i chemické vlastnosti, pro jednoduchost tvarování a zalévání, je použití licích pryskyřic v elektrotechnice mnohostranné.

Tvrdidla a urychlovače používané pro tvrzení epoxidových pryskyřic jsou dráždivé látky, proto je třeba při práci s nimi dodržovat patřičná bezpečnostní opatření.

Použitý materiál

Experimentální vzorky byly připravovány z čtyřsložkové epoxidové pryskyřice získané z firmy ABB. Jedná se o profesionální, komerčně využívanou pryskyřici pro zalévání transformátorů. Tato pryskyřice prošla mnohaletým vývojem a lze ji proto považovat za velmi kvalitní. Její přesné složení je utajeno a nebylo nám poskytnuto.

Nanočástice

Nanočástice jsou dle definice objekty s maximální velikostí do 100 nm. Vývoj nanočástic se v posledních letech těší značnému zájmu vědců z nejrůznějších oborů.

Základní dělení nanočástic

Podle složení:

- Uhlíkové
- Kovové
- Smíšené

Morfologické (podle tvaru):

- **Sférické**, jsou složeny z malého počtu atomů
- **Zploštělé** jíly
- **Protáhlé** nanotrubičky
- **Fullereny** jsou někdy řazeny do skupiny částic sférických. Splňují Eulerův výstavbový princip a skládají se z většího počtu atomů. Nejznámějším zástupcem je C₆₀.

Použité částice

Do experimentálních vzorků byly použity částice firmy Sigma-Aldrich. Jednalo se o prášek oxidu titaničitého o maximálním průměru částice 25 nm a jmenovité hodnotě průměru 5 nm. Předpokládá se sférický tvar. Čistota prášku je 99,7% a plocha povrchu 200 - 220 m²g⁻¹. Částice jsou připravovány kalcinací (oxidace jemně mletého prášku při teplotě nižší než teplota tavení) při 300 °C.

Ti⁴⁺O²⁻₂ má silnou iontovou polarizaci a tudíž i vysokou hodnotu statické permitivity. Bylo prokázáno, že při poklesu frekvencí v řádech 10⁵-10³ je permitivita takřka konstantní a v rozsahu 10³-10² prudce roste [10].

3.1.2 Receptura

Na základě poznatků uvedených v kapitole 3.1 a zejména na obrázku 11. bylo rozhodnuto o hmotnostním plnění nanočásticemi v rozsahu 0 – 8 %. Vycházíme z předpokladu jmenovitého průměru částice 5 nm, rovnoměrného rozptýlení částic a z předpokladu, že částice ovlivňují polymerní matici na vzdálenost cca 20 nm. V tomto rozsahu by se měla poměrně strmě měnit vzájemná vzdálenost jednotlivých částic, a v důsledku narůstat poměr objemu rozhraní ovlivněného přítomností částice ku objemu standardní pryskyřice až po jejich vzájemné překrytí a vyplnění celého objemu vzorku fází ovlivněnou částicemi. Vzhledem k efektivnímu využití nanočástic, kterých bylo k dispozici omezené množství byly zvoleny konkrétní koncentrace příměsí 0; 0,5; 3; 5; a 8 hmotnostních procent.

3.1.3 Příprava vzorků

Forma

Vzorky měly být původně odlévány ve starší formě zapůjčené z firmy ABB se jmenovitou tloušťkou vzorku 3 mm. Při přípravě vzorků v této formě se opakovaně vyskytovaly problémy s jejím prosakováním, které se nepodařilo odstranit ani

opakovaným broušením, výměnou těsnění a změnou systému uchycení dna. Ještě závažnější překážkou byly problémy s rozebíráním formy a vyjímáním vytvrzených vzorků. Vzorky se silně připékaly ke stěnám formy i přes vymazání stěn silikonovou vazelínou a při vyjímání praskaly a tříštily se a ulpívající zbytky bylo velmi těžké z formy odstranit. To mohlo být způsobeno povrchovým poškozením formy v důsledku dlouholetého používání a čištění.

Proto bylo vynaloženo úsilí k zapůjčení profesionální formy, která je v současnosti využívána firmou ABB k přípravě jejich vlastních vzorků. Tato forma měla jmenovitou tloušťku vzorků 2 mm a její celkové zpracování bylo kvalitnější, ale i přes lepší systém uchycení dna částečně prosakovala.

Příprava formy

Příprava formy na výrobu vzorků začínala jejím pečlivým a velmi šetrným vyčištěním.

Následovalo mazání formy silikonovou vazelínou. Styčné plochy jednotlivých dílů formy a plochy, které tvoří styčnou plochu vzorku s elektrodou, bylo třeba vymazat poměrně silnou vrstvou tak, aby se zamezilo prosakování formy a připékání materiálu vzorků v rozích a mrtvých prostorech formy. Vymazání velkých ploch tvořících rovinu vzorků bylo velmi obtížnou záležitostí. Příliš tenká vrstva silikonové pryskyřice mohla vést k přichycení vzorku a tím jeho znehodnocení, případně následnému poškození povrchu formy při jejím čištění. Naopak příliš silná vrstva způsobovala nerovnost na povrchu výsledného vzorku, která se značně negativně podepisuje na měření. Tento problém se během naší práce nepodařilo zcela vyřešit. Odhad správné tloušťky vrstvy vyžaduje cit a zejména zkušenosti.

Následovalo velmi pečlivé sesazení formy a její pevné smontování a další mazání silikonovou vazelínou v místech potencionálních netěsností.

Míchání materiálu vzorků

Ze změřeného objemu formy byla odhadnuta a vypočtena potřebná hmotnost jednotlivých složek materiál, která se měnila, kromě jiných důvodů, (viz dále), v důsledku změny hmotnostního plnění nanočásticemi a jejich značně nižší měrné hmotnosti.

K vážení a míchání byli použity obyčejné polypropylenové kelímky různých objemů. Z důvodu omezené kapacity váhy bylo třeba odvažovat jednotlivé složky do více nádob. Ve snaze minimalizovat ztráty a nepřesnosti v receptuře byly vždy zvlášť odvažovány složky méně viskózní. Ty byly následně přelity do kelímku se složkami

viskóznějšími. Urychlovač, kterého bylo oproti ostatním složkám nepatrné množství byl odvažován a aplikován pomocí injekční stříkačky.

Takto namíchaný materiál byl v peci opakovaně ohříván na 65 °C, při které má nejnižší viskozitu, a promícháván. V případě vzorků bez plniva bylo přistoupeno rovnou k vakuování, jinak bylo v této fázi po částech přimícháváno plnivo. Po jeho ručním rozmíchání se pokračovalo v míchání ultrazvukem při frekvenci 38 kHz, po dobu cca 30 minut. V ultrazvukové lázni byl po operaci míchání použit odplyňovací režim tak, aby se co nejvíce vzduchu uvolnilo před vlastním vakuováním.

Při práci s nanočásticemi byli používány ochranné pomůcky (chirurgické rukavice a rouška), neboť nanočástice mohou být zdraví škodlivé. Zvláště při vdechování mohou způsobit plicní nebo kardiovaskulární onemocnění. Je také prokázáno, že se částice TiO_2 mohou přemísťovat z oblasti nosu do centrální nervové soustavy čichovým nervem [11].

Vakuování

Pro odstranění vzduchových bublin, které se nutně během míchání ve hmotě vytvořily zejména v případě příměsi nanočástic, bylo třeba hmotu vakuovat a to i opakovaně z důvodu udržení optimální teploty směsi, potažmo její viskozity.

Vakuování bylo prováděno ve víceúčelové komoře firmy Tettex Instruments. Jelikož originální vývěva systému nebyla v provozu, bylo třeba zajistit vývěvu jinou a vyřešit její patřičné napojení na komoru. To bylo realizováno pomocí vakuové hadice, jejíž jedno zakončení bylo demontováno a hadice provizorně připojena k sacímu ústí vývěvy. Náhradní vývěva nebyla po dlouhé odstávce v provozuschopném stavu a bylo na ní třeba provést běžnou údržbu a zajistit a doplnit v ní speciální olej tak, aby byla schopna plnit plnohodnotně svou funkci.

Po vložení kelímku byl celý systém náležitě utěsněn a spuštěna vývěva. Vzorek byl evakuován po tak dlouhou dobu, pokud byly patrné unikající bublinky. K dosažení vyššího efektu uvolnění bublin jsme komoru mírně poklepávali. Zavzdušnění bylo prováděno pomalu přes k tomu určený ventil vývěvy.

Patřičně evakuovaná hmota byla přelita do předem předeřtáté formy opět na 65 °C. Nalévání bylo třeba provádět pomalu a se značnou opatrností, neboť viskozita hmoty byla stále značná a rostla s obsahem plniva. Ve formě se hmota do jednotlivých komor rozlévá na principu spojených nádob, proto bylo třeba formu patřičně naklonit a zalévat postupně tak, aby se minimalizovalo usazování vzduchových kapes a bublin uvnitř formy.

Forma se směsí byla opět vakuována obdobným způsobem. Uvolňování bublin z formy bylo tím bouřlivější, čím větší byla hmotnost příměsí. Hmotu silně pěnila a měla tendenci prskat a vytékat, proto jsme v prvních minutách museli vývěvu často vypínat, aby se vakuum nezvyšovalo. Hmotu s příměsí nanočástic bylo třeba vakuovat dlouhou dobu.

Vytvrzování

Po evakuování bylo nutné, v souladu s pracovním postupem z ABB, hmotu nejprve předtvdit při teplotě 90 °C po dobu 2 - 3 hodin, a následně vytvdit při teplotě 140 °C po dobu 10 hodin.

Vzorky byly nejprve vytvrzovány po celou dobu ve formě. Při tomto postupu se k formě připékaly, z formy s vytvrzenou hmotou se stával velmi kompaktní celek a její rozebrání a vyjmutí vzorků bylo možné jen za použití značně hrubých mechanických prostředků, které často vyústily ve zničení připravovaných vzorků. Proto, na radu z ABB, byl postup změněn a vzorky byly z formy vyjímány již po předtvrzení.

Dobu předtvrzování bylo třeba značně prodlužovat se vzrůstajícím obsahem plniva a nakonec bylo přistoupeno ke zvýšení teploty až na 100 °C při hmotnostním plnění 8 %.

V době kdy vzorky dosáhly patřičné konzistence, byly za tepla z formy vyjmuty a dány vytvdit do pece ležící volně na tvrdé a dostatečně rovné podložce. Jako podložka byly vyzkoušeny např. rovné části starší formy, později prokládané teflonovou folií tak, aby se zabránilo připékání. Zbytkový obsah silikonové vazelíny způsoboval drobné krabacení folie a narušoval rovinnost výsledných vzorků. Osvědčilo se jejich lehké otření po jejich vyjmutí z formy. Nejvíce se osvědčily mikanitové desky, které byly dokonale rovné a ani suché vzorky se na ně nepřipékaly. Při tvrzení volně ležících vzorků docházelo k jejich kroucení a prohýbaní. Tento nedostatek byl vyřešen vkládáním vzorků mezi vrstvy mikanitu a jejich zatížením. Rovněž již zkroucené vzorky bylo možno tímto postupem a zahřátím na předtvrzovací teplotu vyrovnat.

Manipulace s rozpálenou formou a vzorky byla značně obtížná a bylo třeba zvýšené opatrnosti a ochranných pomůcek, aby nedošlo k popálení.

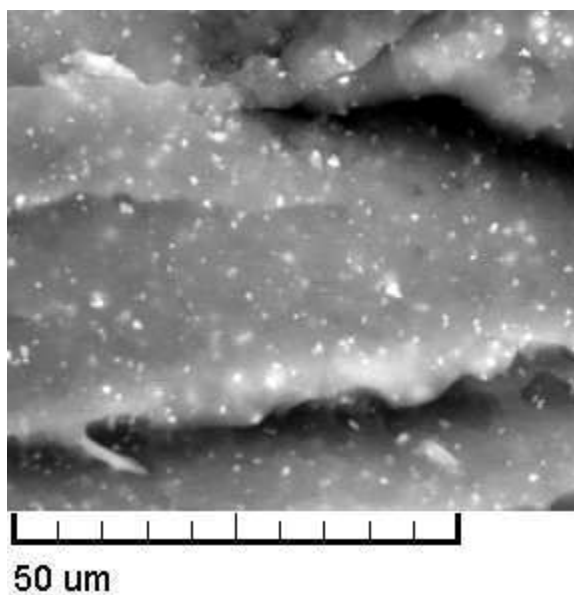
3.1.4 Výsledné vzorky

Kvalita výsledných vzorků je poznamenána zejména obtížným postupem přípravy tohoto typu kompozitů, ale také dostupným zařízením a prostředky. Výrobní proces vznikl a byl upravován v průběhu vlastní výroby a v časové tísní. Při výrobě každé

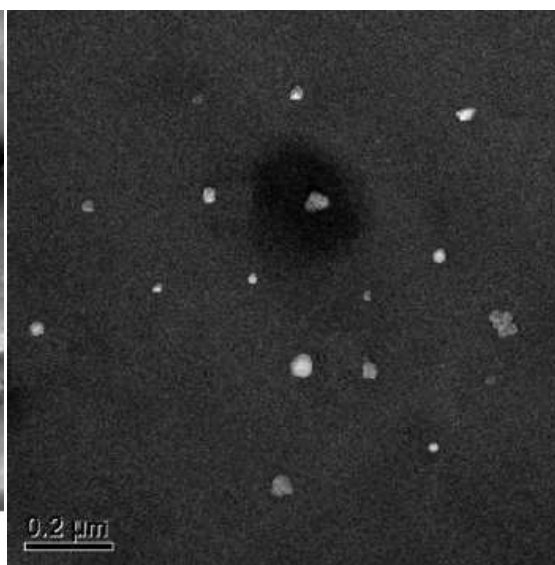
další série, jsme se poučili z výsledků chyb série předcházející a kvalita vzorků měla zlepšující se tendenci po celou dobu výroby.

Na povrchu vzorku se téměř vždy ve větší či menší míře vyskytovaly drobné dutinky a vyhloubení, které byly způsobeny buď příliš silnou vrstvou silikonové vazelíny, nebo zejména u vyššího plnění částicemi, přítomností vzduchových bublinek v důsledku nedokonalého vakuování. Tyto nedokonalosti ovlivňují měření, neboť mezi vzorkem a elektrodou vytváří vzduchové kapsy.

Klíčovým problémem byla problematika rozptylu nanočástic v epoxidové matrici a kontrola jejich rozmístění. Jak bylo uvedeno v kapitole 3.2, tato problematika je značně komplikovaná a příprava vzorků velmi obtížná. Ověření rozptylu bylo provedeno pomocí snímku (obrázek 19.) na enviromentálním rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA TESCAN na Ústavu přístrojové techniky akademie věd. Z obrázků a rozlišení je patrné, že v našem vzorku jsou částice značně seskupené do mnohonásobně větších celků, než je vlastní průměr částic. Naopak obrázek 20. ukazuje perfektně rozptýlený vzorek, vytvořený z nízkoviskózní pryskyřice a částic TiO_2 průměru 5 nm [9].



obr. 19: Obrázek vzorku s 5% plněním z REM



obr. 20: TiO_2 –epoxidový nanokompozit (5 nm, 1% TiO_2) z TEM [9]

3.1.5 Návrhy zlepšení postupu přípravy

Příprava formy

Příliš silná a nehomogenní vrstva silikonové pryskyřice nanášená manuálně je jednou z příčin nerovností povrch vzorků. Jako řešení se jeví možnost aplikace silikonové vazelíny sprejem (postup používaný v ABB). To zajistí homogennost vrstvy, ale nadále bude třeba dobrý odhad a zkušenost k nanesení správné tloušťky.

Míchání

Fáze míchání je rozhodující pro rozptýlení plniva v matrici. Před vlastním vmícháváním by bylo vhodné plnivo vysoušet, aby se snížila jeho hrudkovitost.

V případě ultrazvuku není jasné, zda by bylo vhodnější aplikovat ho přímo do vzorku hrotem nebo lázní. V [9] je po manuálním míchání aplikován ultrazvuk 12,5 mm hrotem o výkonu 750W, frekvenci 20 kHz, amplitudě kmitů 15 μm po dobu 20 minut a výsledky toho to postupu se zdají špičkové (viz obr. 20), nicméně zde byl použit minimálně viskózní epoxid. Naopak v [10] byl vzorek nejdříve hodinu mixován při 700 otáčkách za minutu a na hodinu vystaven ultrazvuku v lázni o frekvenci 24 kHz. Výsledky jsou údajně dobré, nejsou však explicitně podloženy obrázkem. Zde je třeba přihlídnout k výrazně vyššímu průměru nanočástic, jehož důsledkem je nižší tendence ke shlukování. Námi byl po manuálním rozmíchání aplikován ultrazvuk o frekvenci 38 kHz v lázni po dobu cca 2 x 20 min (hmotu bylo třeba znovu prohrát).

Z výše uvedeného vyplývá, že v případě ultrazvuku v lázni by bylo vhodné zařadit mixování a zajistit potřebnou teplotu lázně, aby připravovaná směs měla minimální viskozitu a mohla být v ultrazvuku ponechána libovolně dlouhou dobu. To by mělo pozitivní vliv i na odplynovací režim. Aplikace ultrazvuku přímo do směsi by mohla zajistit spolehlivější přenos výkonu, takové zařízení ale nebylo k dispozici.

Dalším vhodným opatřením by mohlo být rozmíchávání nanočástic v méně viskózní složce epoxidu a jeho smíchání až po patřičné přípravě a odplynění. To by sice vneslo do procesu přípravy několik dalších kroků, ale mohlo by zásadně zlepšit jeho nedostatky.

Zde je namístě podotknout, že silně polární částice TiO_2 velmi malého jmenovitého průměru budou pravděpodobně jedny z nejobtížněji rozmíchatelných a nejsou nejvhodnější pro prvotní zkoumání a návrh metodiky přípravy nanokompozitů.

Vakuování

Extrémně jemný prášek plniva se sebou při přimíchávání nutně zanáší značné množství vzduchu, které se z poměrně viskózní matrice jen těžko uvolňuje. Proto, aby

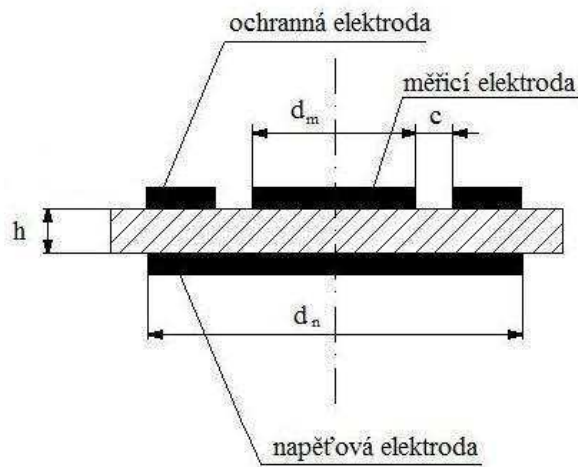
bylo možné vakuovat po potřebnou dobu zejména ve formě (až několik hodin), by bylo možné do komory zapojit vyhřívací systém Tettex společně s termostatem, který by zajistil potřebnou teplotu.

3.2 Experimentální zařízení a postup měření

3.2.1 Měření základních parametrů vzorků

Experimentální zařízení

Pro základní měření rezistivity, relativní permitivity a ztrátového činitele při síťovém kmitočtu byl vzorek umístěn do tříelektrodivého systému Tettex, který se skládá z napěťové, měřicí a stínící elektrody, která slouží k omezení vlivu parazitní kapacity měřicí elektrody vůči zemi a k odstranění její okrajové kapacity. Průměr měřicí elektrody $d_m = 49,5$ mm a mezera $c = 1$ mm. Otvorem v ochranné elektrodě, je do bezprostřední blízkosti vzorku přiveden teploměr tak, aby co nejpřesněji měřil teplotu v oblasti vzorku. Prostřednictvím patice komory je do elektrodového systému přiváděno měřicí napětí a napájení potřebné k vyhřívání elektrodového systému. K patici je rovněž připojen termostatický regulátor umožňující nastavení požadované teploty a mostový teploměr, který ve spojení s vnitřním teploměrem slouží ke kontrole teploty vzorku.



Obr. 21: Schéma tříelektrodivého systému

Elektrodový systém je vložen do komory Tettex, která má za úkol odizolovat vzorek a měřicí elektrodový systém od okolní vlhkosti a v průběhu vlastního měření i tepelně. Volný prostor v komoře byl vyplněn sáčky s molekulovým sítem, které mělo za

úkol absorbovat vlhkost, která se do komory dostávala, jak při výměně vzorku, nebo se ze vzorku uvolňovala při teplotních cyklech v průběhu měření.

Megaohmmetr IM6

Měrná rezistivita byla stanovena pomocí megaohmmetru IR 6 firmy Radiometer. S jeho pomocí byl naměřen odpor vzorku, z něhož byla výpočtem stanovena vnitřní rezistivita.

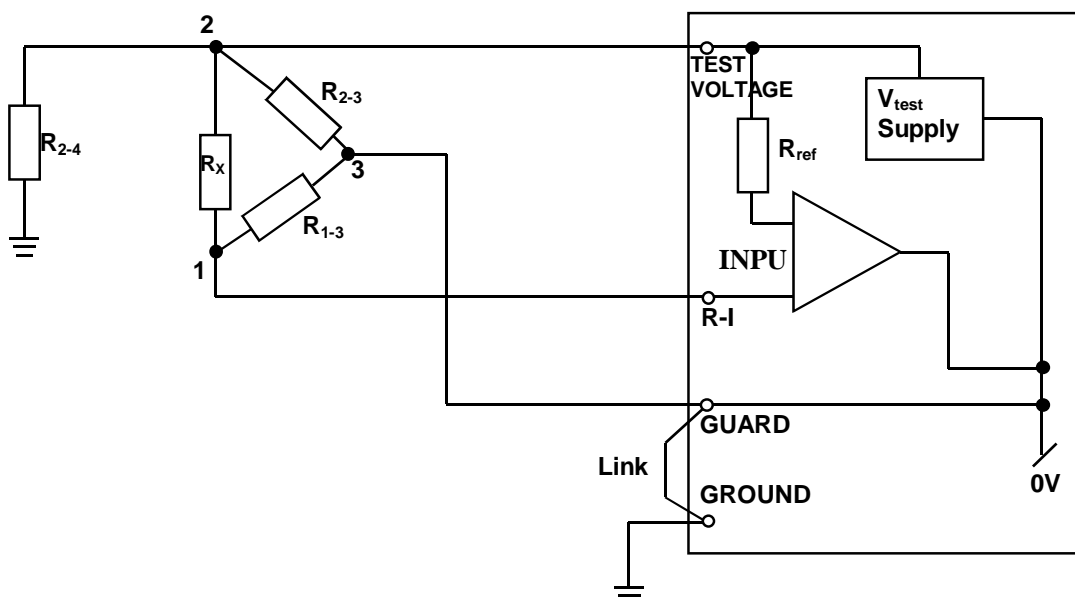
Princip megaohmmetru IM6 se zakládá na využití logaritmického zesilovače. Ze zdroje ho napětí protéká proud přes měřenou rezistivitu na jeden vstup diferenciálního logaritmického zesilovače a přes referenční odpor na jeho vstup druhý. V praxi je tento obvod tvořen dvěma nezávislými logaritmickými zesilovači, jejichž výstup je veden na invertující a neinvertující vstup diferenciálního operačního zesilovače. Rozdíl výstupů těchto dvou logaritmických zesilovačů je měřený a je roven $\log(R_x)$ v případě, že $R_{ref}=1$.

$$V_0 = \log(I_{ref}) - \log(I_x) = \log\left(\frac{V_{test}}{R_{ref}}\right) - \log\left(\frac{V_{test}}{R_x}\right) = \log\left(\frac{R_x}{R_{ref}}\right), \quad (32)$$

pro $\log(R_{ref})=1$ platí:

$$V_0 = \log(R_x). \quad (33)$$

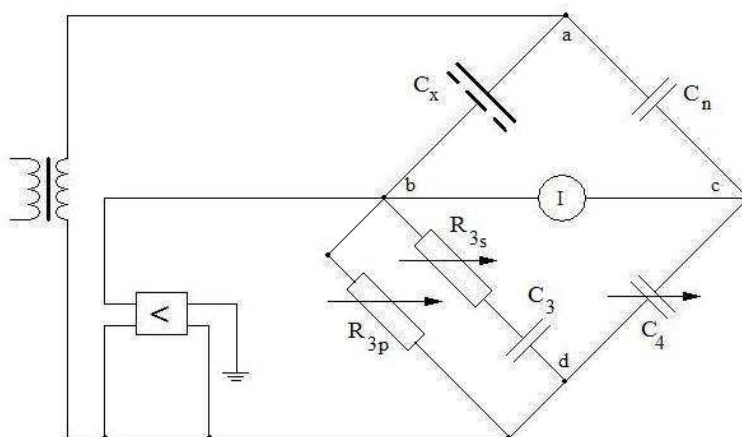
Funkční schéma zapojení pro měření vnitřního odporu izolantu reprezentovaného odporem R_x je na obrázku 12.. Rezistory R_{2-3} , R_{2-4} , R_{1-3} schematicky znázorňují ekvivalentní proudy tekoucí měřicím elektrodovým systémem. Je zřejmé, že odpor R_{2-3} zatěžuje zdroj měřicího napětí, proto jeho hodnota překračuje asi 1 MΩ. Pak výsledek měření neovlivní. Hodnota odporu R_{1-3} musí být větší než vstupní odpor logaritmického zesilovače, neboť je k němu připojen paralelně. Pokud hodnota tohoto odporu nebude současně výrazně nižší než odpor měřeného izolantu, nebude nutné uvažovat ani jeho vliv. Paralelní kombinace odporu R_{2-4} s odporem R_{2-3} nezkreslí měření v případě, že jejich výsledná kombinace neklesne pod hodnotu asi 1 MΩ.



Obr. 22: Princip měření vnitřního odporu izolantu pomocí IM6

Čtyřkapacitní most

K měření permitivity a ztrátového činitele byl použit precizní čtyřkapacitní most firmy Tettex typ 28217. Tento měřicí přístroj je odvozen z konstrukce Scheringova mostu. Čtyřkapacitní most je velmi vhodný pro měření izolačních vzorků při síťové frekvenci 50 Hz. Pro měření při malém napětí disponuje dostatečnou citlivostí i pro měření poměrně malých kapacit izolačních vzorků.



Obr. 23: Schéma vnitřního zapojení čtyřkapacitního mostu

Měření může být ovlivněno parazitními kapacitami, zejména stíněných přívodů. Proto je most vybaven dvojím stíněním s automatickou regulací jeho potenciálu.

Postup měření

Vyhřívání vzorku a stabilizace teploty

Na začátku měření bylo nejprve třeba změřit počáteční teplotu vzorku, která se odvíjela od teploty v laboratoři. Při této teplotě bylo rovněž provedeno měření první hodnoty odporu, relativní permitivity a ztrátového činitele. Poté byl zapnut regulátor vytápění a na něm nastavena příslušná teplota. Nastavení regulátoru bylo pouze orientační a po stabilizaci teploty bylo nutné provést korekci nastavení pomocí teploměru a to i opakovaně. Po dosažení měřicí teploty bylo třeba vyčkat alespoň 20 minut, aby se prohrál celý elektroodvodový systém a poté provést příslušná měření. Při vyšších teplotách, v důsledku vyššího gradientu teploty měřicího systému vůči okolí, bylo dokonalé stabilizování teploty velmi obtížné, až nemožné a to i z důvodu nutnosti vypnutí regulátoru a vyhřívání vzorku, které mělo nepříznivý vliv jak na měřené veličiny, tak na vyvážení stínících částí na potenciál měřících prvků.

Měření minutové hodnoty odporu vzorku:

Nejprve byl připojen megaohmmetr a zapnut Radiometer IM6. Zkušební napětí bylo 300 voltů. Rozsah byl zvolen tak, aby bylo možné určit řádovou velikost odporu. Poté bylo připojeno měřicí napětí a zapnuto odpočítávání 60 sekund. V průběhu měření byla sledována okamžitá hodnota odporu a její velikosti byl přizpůsobován volený rozsah měřicího přístroje. V okamžiku uplynutí předepsané doby byla odečtena okamžitá hodnota odporu vzorku, bylo odpojeno měřicí napětí a odečtená hodnota bez prodlení zapsána. Poté byl měřicí přístroj odpojen.

Měření relativní permitivity a ztrátového činitele na čtyřkapacitním mostě Tettex

Po odpojení megaohmmetru byla provedena kontrola zapojení mostu, jeho nastavení, případně byla na indikátoru vyvážení nastavena nejnižší citlivost. Následně byl připojen měřicí a napěťový vodič a most zapnut. Na nulovém indikátoru pak byla přiměřeně zvýšena citlivost. Pokračovalo se přepínáním voličů postupným zvyšováním citlivosti, až do úplného vyvážení mostu. Poté byl most vypnut a odpojen a byly zapsány změřené hodnoty kapacity a ztrátového činitele.

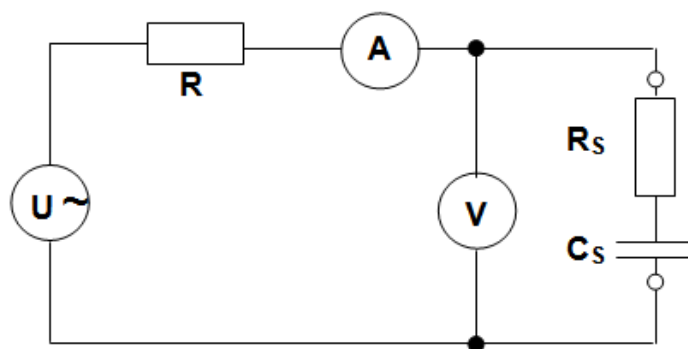
3.2.2 Měření frekvenčně teplotní závislosti permitivity a ztrátového činitele

Měřicí zařízení

Pro měření byl použit mosazný tříelektrodový systém vyrobený na UETE, neboť originální elektrodový systém odolává teplotám jen do 50 °C. Měřené vzorky bylo třeba oříznout na maximální šířku 7 cm tak, aby mohly být vloženy do elektrodového systému, který je schématicky znázorněn na obrázku 21 a jehož rozměry jsou: $d_m = 38$ mm a $c = 2$ mm. Ten byl umístěn ve sterilizátoru Stericel 30 a pomocí vodičů vyvedených jeho stěnou do měřiče HP 4284A. Sterilizátor sloužil pro regulaci a stabilizaci teploty a byly do něj vkládány sáčky s molekulovým sítem aby se zamezilo vlivu vlhkosti na měřené veličiny.

Digitální měřič HP 4284A

Pro měření ve frekvenční oblasti bylo použito digitálního měřiče HP 4284A fy Hewlett Packard. Jedná se o přesný digitální měřič impedance elektrotechnických prvků a materiálů. Tento RLC-metr s frekvenčním rozsahem 20 Hz až 1 MHz používá sběrnici GPIB pro komunikaci s PC prostřednictvím USB portu a obslužného softwaru. Výstupní data naměřených hodnot kapacity a ztrátového činitele se ukládají jako soubor v tabulkovém procesoru Microsoft Excel. Principiální zapojení přístroje je uvedeno na obr. 3.1, měřený vzorek je nahrazen náhradním sériovým obvodem, tvořeným rezistorem R_s a kapacitou C_s .



Obr. 24: Vnitřní zapojení LCR metru HP 4284A

Přesnost měření je 0,05 % pro měření kapacity a 0,0005 % pro měření ztrátového činitele. Rozlišení přístroje je 6 digitů. Chyby měření pro C a $\tan \delta$ u nízkých kmitočtů jsou značné a z některých průběhů je patrný sklon k oscilaci je nutné omezit kmitočtové pásmo pro měření od 100 Hz až 200 MHz.

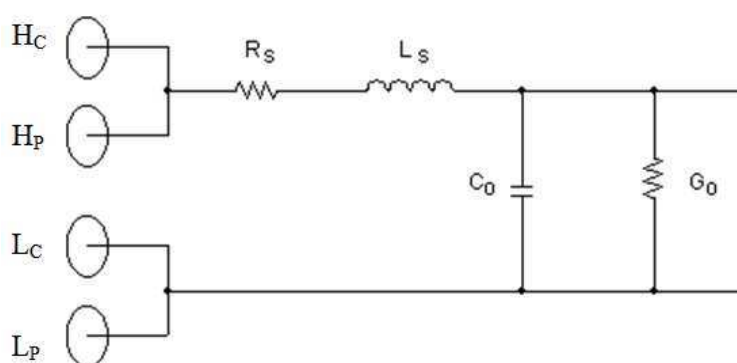
Při měření se vyhodnocuje proud protékající normálovým rezistorem R a napětí na přiloženém vzorku. Hodnoty napětí a proudu jsou pak procesorem přístroje přepočítány

na kapacitu a ztrátový činitel. K přístroji se nejčastěji připojuje tříelektrodový měřicí systém, který je schematicky znázorněn na obrázku 21. Spodní elektroda je napěťová, horní vnitřní elektroda je měřicí a horní elektroda tvořící vnější prstenec je ochranná a slouží k omezení vnějších vlivů a parazitních kapacit.

Použitý přístroj HP 4284 je vybaven korekcemi, které slouží k přesnému nastavení počátečního stavu elektrodového systému. Jedná se o korekce OPEN, SHORT, LOAD a nastavení délky kabelu. Pro měření byly využity všechny korekce s výjimkou LOAD, neboť ta slouží pouze pro předem definované frekvence. Před každým měřením se tedy provede kalibrace, při které přístroj změří tzv. rozptylovou admitanci – korekce OPEN (“naprázdno”) a zbytkovou impedanci – korekce SHORT (“nakrátko”). Bez použití korekcí by se výsledek měření jevil zdánlivě věrohodně, ale po pečlivějším prozkoumání by se zjistilo, že jsou do něj zahrnuty veškeré nežádoucí parazitní vlivy, jako kapacita mezi vodiči a jejich odpor, které výsledek měření zkreslují a znehodnocují. Elektrodový systém se připojuje čtyřvodičovým vedením a jeho konektory nesou označení H_c , H_p , L_c a L_p .

Korekce OPEN

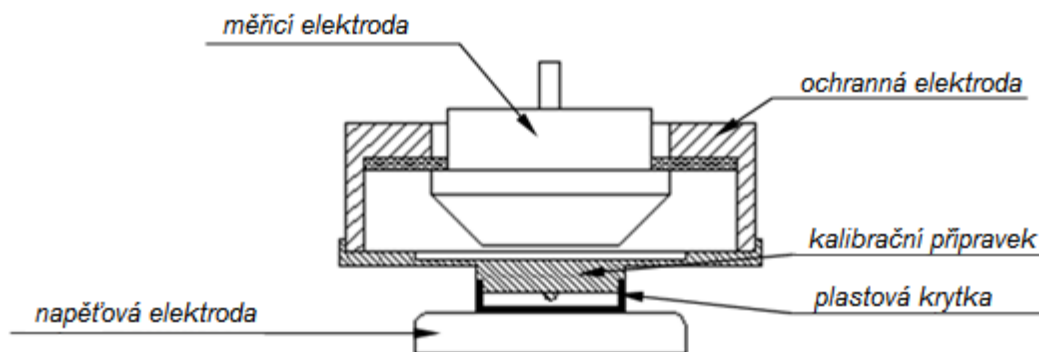
Při této korekci, která je znázorněna náhradním schematickým zapojením podle obr. 3.4, se uvažuje jen paralelní větev s C_0 a G_0 , protože impedance sériové větve s porovnáním s paralelní větví je velmi malá a tudíž se dá zanedbat.



Obr. 25: Schéma při měření rozptylové admitance Y_0

Tato korekce se zajistí přiložením speciálního přípravku s plastovou krytkou na elektrodový systém, který oddělí všechny tři elektrody. Poté přístroj provádí měření rozptylové admitance Y_0 , která se dá vyjádřit vztahem

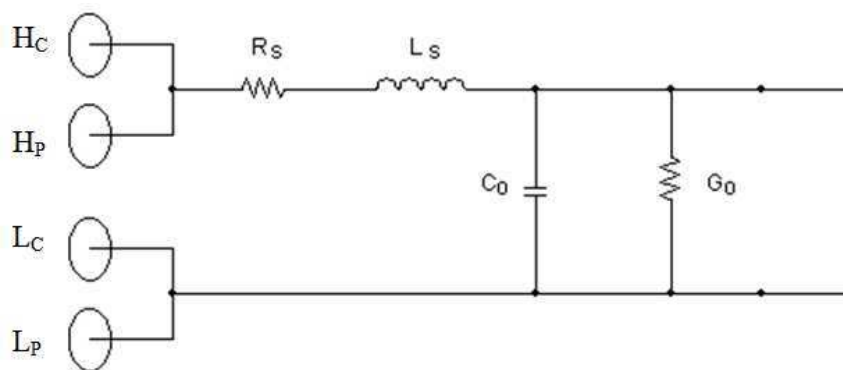
$$Y_0 = G_0 + j. \quad (34)$$



Obr. 26: Provedení korekce OPEN elektrodového systému

Korekce SHORT

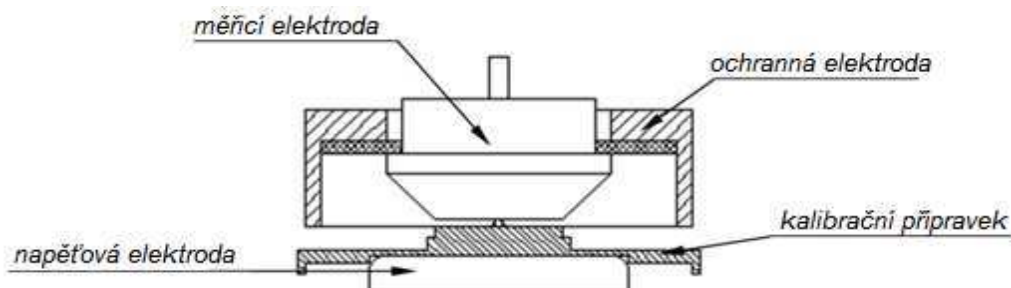
Při provedení této korekce, prezentované schematicky na obr. 3.6, se měří impedance větve obsahující R_s a L_s .



Obr. 27: Schéma při měření ztrátové impedance Z_s

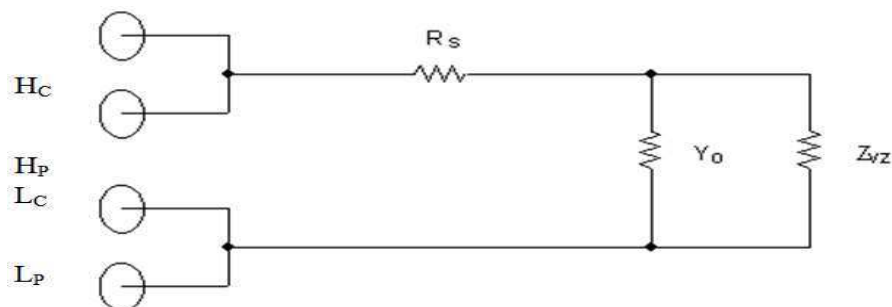
Korekce SHORT se zajistí přiložením speciálního přípravku na elektrodový systém, který zkratuje napěťovou elektrodu s elektrodou měřicí. Poté přístroj změří ztrátovou impedanci Z_s , která se dá vyjádřit vztahem

$$Z_s = R_s + j . \quad (35)$$



Obr. 28: Provedení korekce SHORT elektrodového systému

Ztrátová impedance Z_s vyjadřuje ve skutečnosti odpor svorek, BNC konektorů a pájených spojů.



Obr. 29: Schéma vyjadřující celkovou chybu měření

Naměřené hodnoty rozptylové admitance Y_0 a ztrátové impedance Z_0 při korekcích OPEN a SHORT jsou uloženy do paměti přístroje.

Postup měření

Po umístění vzorku a obložení molekulovým sítem, byl na sterilizátoru nastavena příslušná teplota. Po jejím dosažení bylo třeba temperovat nejméně 20 minut dokud se celý systém patřičně neprohřál. Poté byl na PC spuštěn patřičný program, který proměřil frekvenční charakteristiku a uložil ji do souboru programu MS Excel. První měření bylo provedeno při pokojové teplotě a následně v rozsahu 40 – 120 °C s krokem 20 °C.

3.3 Výsledky měření

Výsledkem měření jsou závislosti všech sledovaných dielektrických vlastností vzorků na teplotě a hmotnostním obsahu příměsí nanočástic při frekvenci 50 Hz. Dále pak frekvenční závislosti relativní permitivity a ztrátového činitele v závislosti na teplotě a plnění. Graficky jsou předkládány pouze ty závislosti, které mají o dané problematice největší vypovídací hodnotu.

Základní měření

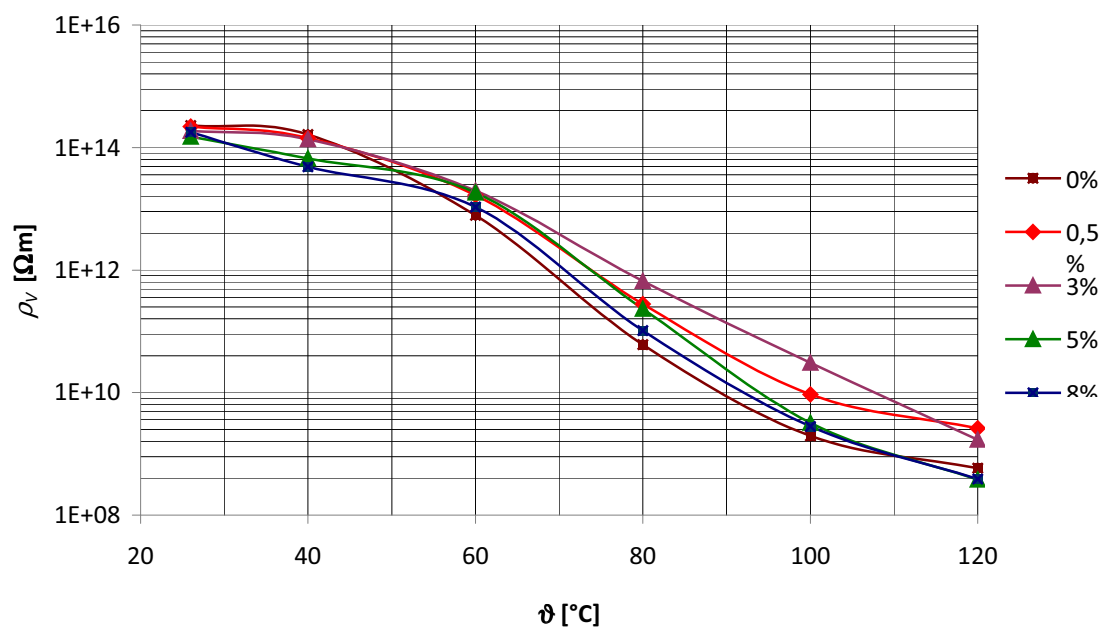
Pro první přiblížení charakteru vzorků bylo použito měření při síťovém kmitočtu 50 Hz. Naměřená data byla statisticky vyhodnocena. Vypočtené parametry jsou v tabulce 1. Z parametrů je patrné postupné zlepšování homogenity, zejména v případě kapacity.

Tabulka 1.: Statistické parametry vyrobených sérií vzorků

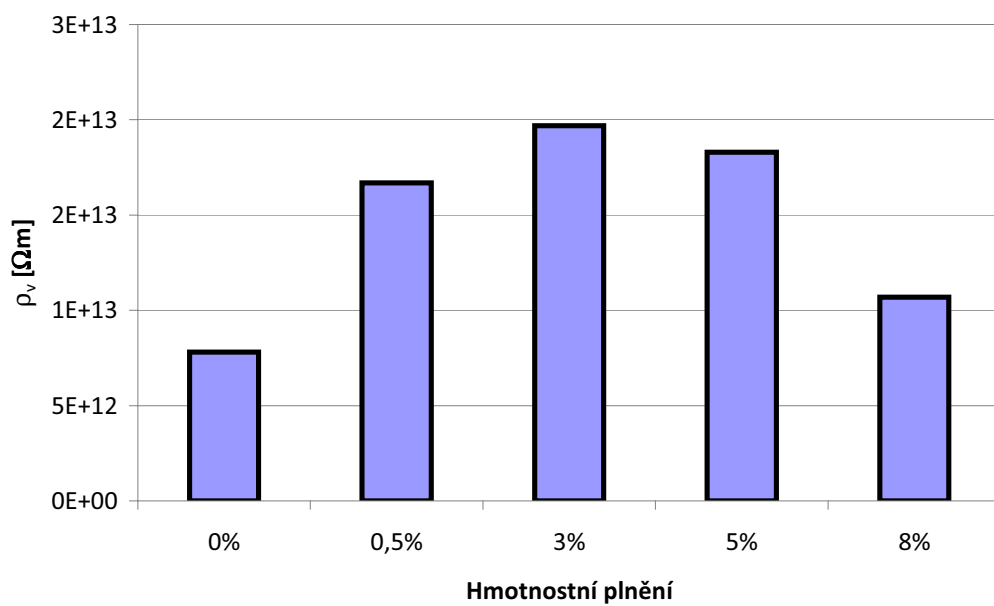
Série vzorků (hmotnostní plnění)	Veličina	Střední hodnota EX	Směrodatná odchylka δ	Variační koeficient [%]
0%	$C_4[F]$	3,51E+00	4,00E-01	11,41
	$\text{tg } \delta [-]$	4,65E-03	4,61E-04	9,92
0,5%	$C_4[F]$	3,07E+00	2,26E-01	7,36
	$\text{tg } \delta [-]$	8,55E-03	1,21E-03	14,15
3%	$C_4[F]$	3,36E+00	4,94E-01	14,70
	$\text{tg } \delta [-]$	4,65E-03	4,70E-04	10,11
5%	$C_4[F]$	3,03E+00	1,38E-01	4,55
	$\text{tg } \delta [-]$	1,23E-02	1,63E-03	13,25
8%	$C_4[F]$	3,02E+00	8,09E-02	2,68
	$\text{tg } \delta [-]$	1,36E-02	1,63E-03	11,99

Graficky jsou předloženy následující závislosti:

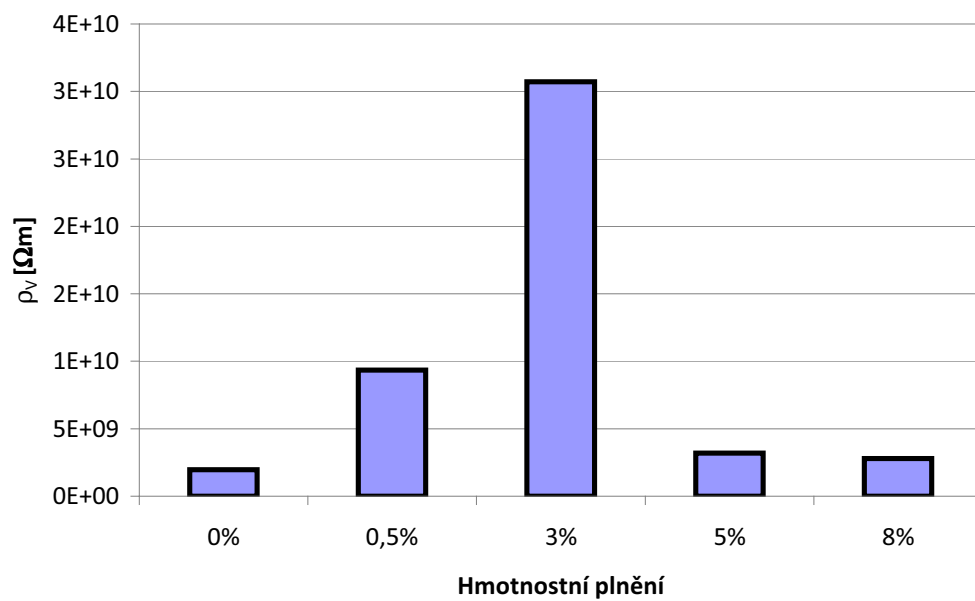
- Teplotní závislost vnitřní rezistivity pro různý obsah plniva
- Závislost vnitřní rezistivity na obsahu plniva pro 60 °C
- Závislost vnitřní rezistivity na obsahu plniva pro 100 °C
- Teplotní závislost relativní permitivity pro různý obsah plniva
- Závislost relativní permitivity na obsahu plniva pro 60 °C
- Závislost relativní permitivity na obsahu plniva pro 100 °C
- Teplotní závislost ztrátového činitele pro různý obsah plniva
- Závislost ztrátového činitele na obsahu plniva pro 60 °C
- Závislost ztrátového činitele na obsahu plniva pro 100 °C



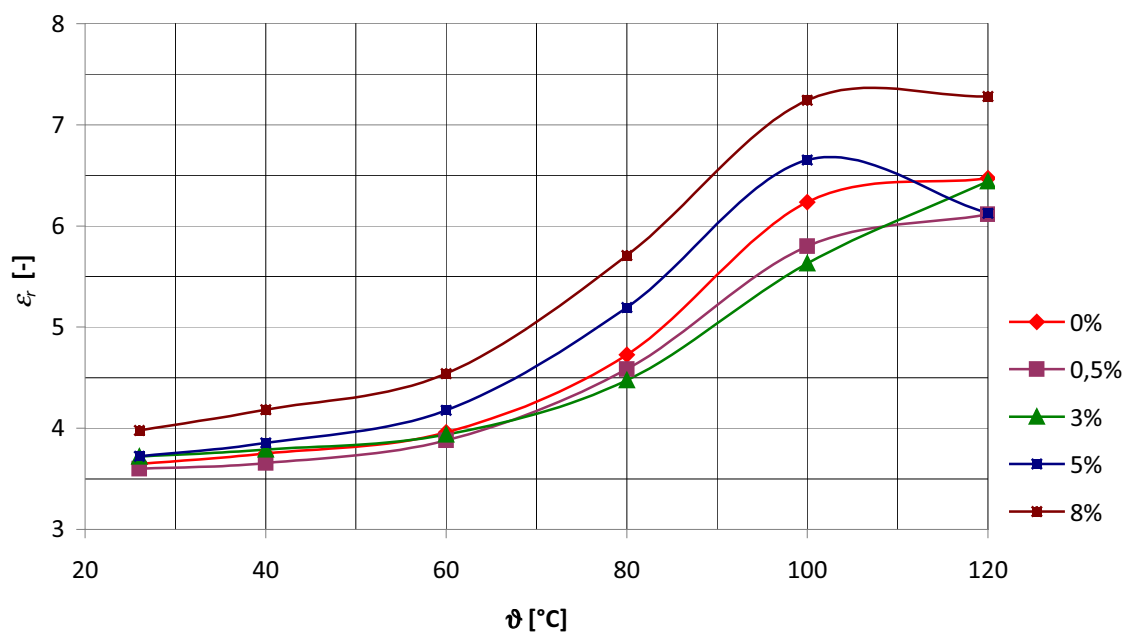
Obr.. 29: Teplotní závislost vnitřní rezistivity pro různý obsah plniva



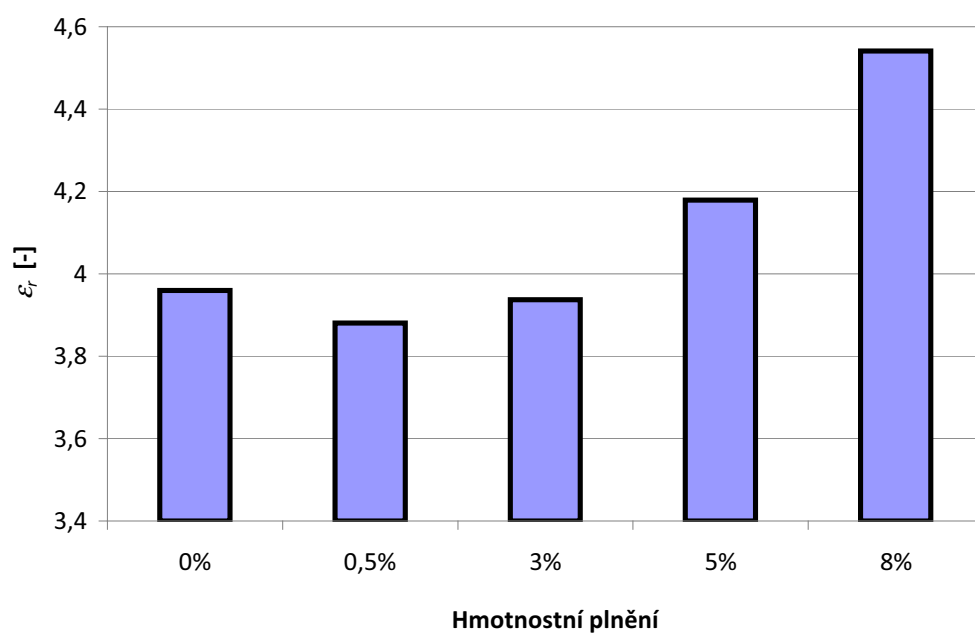
Obr.. 30: Závislost vnitřní rezistivity na obsahu plniva pro $60^{\circ}C$



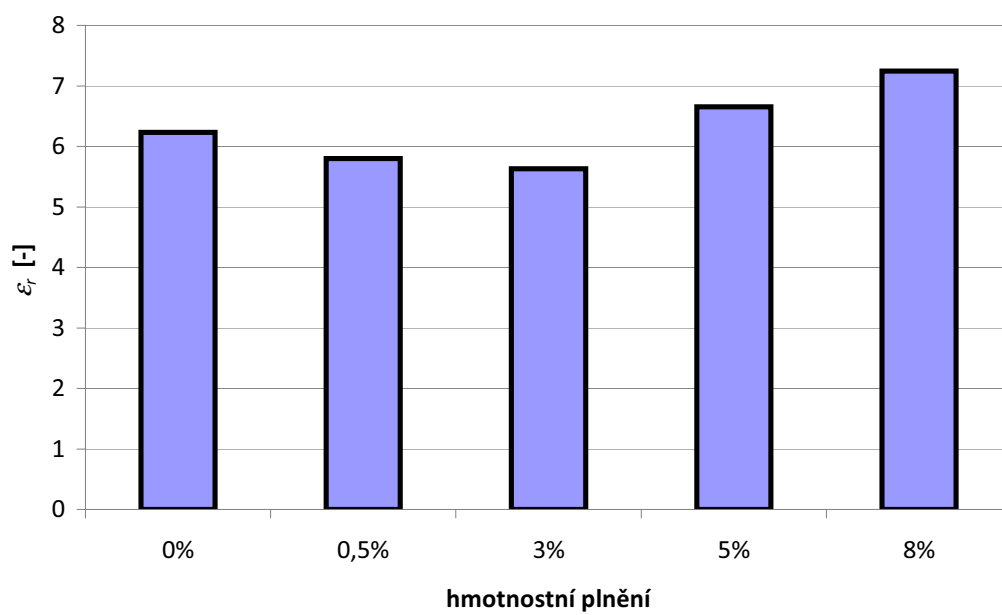
Obr. 31: Závislost vnitřní rezistivity na obsahu plniva pro 100 °C



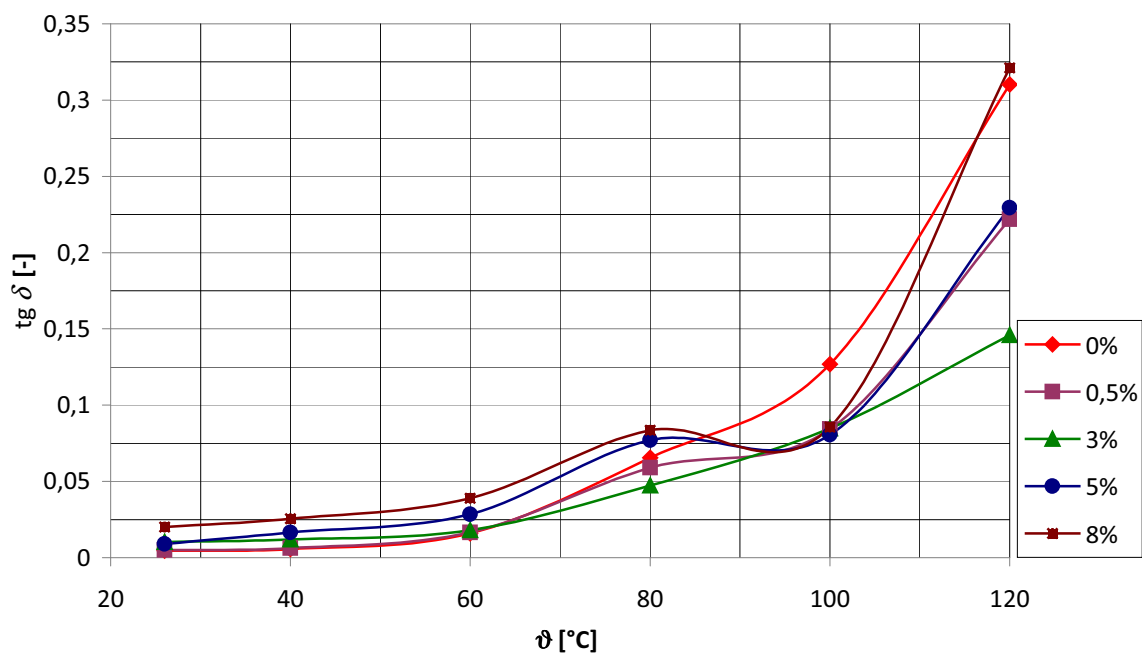
Obr.. 32: Teplotní závislost relativní permitivity pro různý obsah plniva



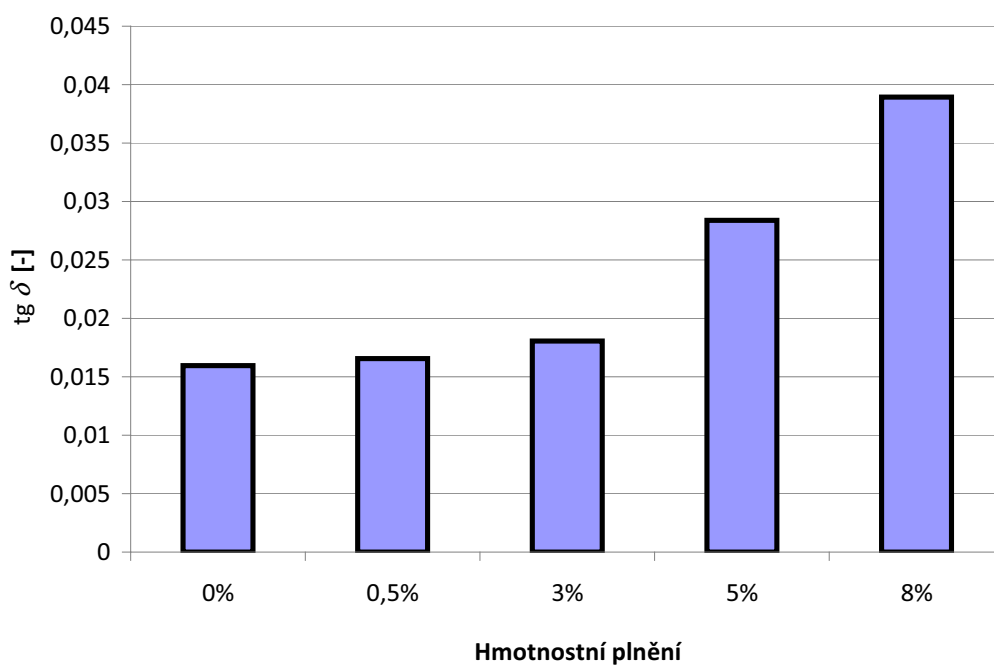
Obr.. 33: Závislost relativní permitivity na obsahu plniva pro 60 °C



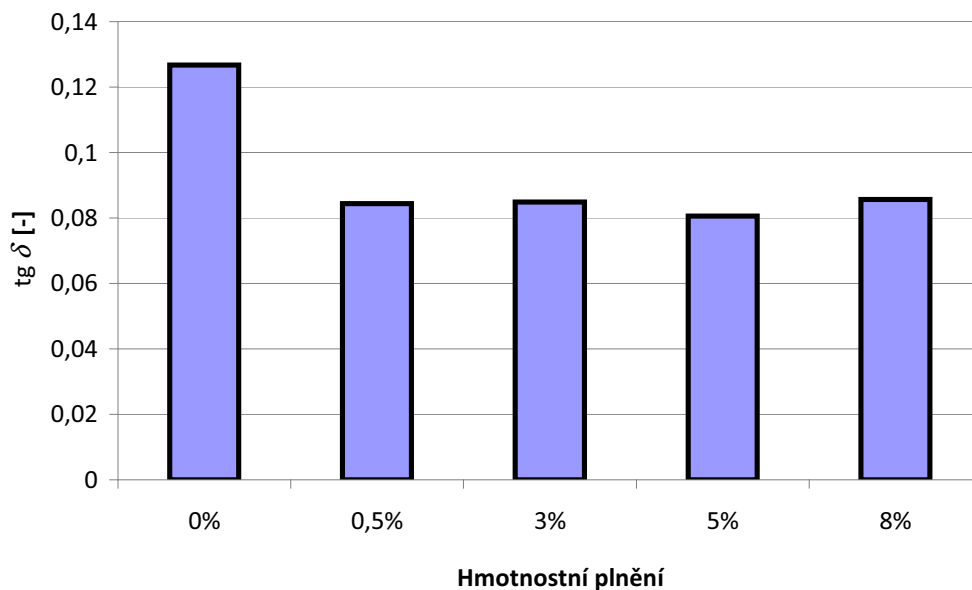
Obr.. 34: Závislost relativní permitivity na obsahu plniva pro 100 °C



Obr.. 35: Teplotní závislost ztrátového činitele pro různý obsah plniva



Obr.. 36: Závislost ztrátového činitele na obsahu plniva pro 60 °C



Obr.. 37: Závislost ztrátového činitele na obsahu plniva pro 100 °C

Jak je patrné z obrázku 29, rezistivita všech vzorků podle očekávání se vzrůstající teplotou klesá. Při pokojové teplotě mají všechny vzorky téměř totožnou rezistivitu. Ve většině rozsahu teplot pak mají mírně vyšší rezistivitu vzorky s 0,5 a 3% plnění.

Z obrázků 30 a 31 vyplývá nepříliš jednoznačný vliv plniva. 3% vzorek vykazuje nejlepší hodnotu v celém teplotním rozsahu. To ale může být podmíněno rozdílnou kvalitou jednotlivých sérií vzorků.

Jak můžeme vidět na obrázku 32, 33 a 34, vzorky s vyšším hmotnostním plněním (5 a 8 %) mají vyšší relativní permitivitu. To bude pravděpodobně způsobeno vysokou permitivitou silně polárního oxidu titaničitého. Naopak vzorky s nižším obsahem plniva (0,5 a 3 %) mají nižší permitivitu než čistý epoxid. Nelze vyloučit vliv interakce plniva a epoxidu snižující permitivitu, který je pro vyšší plnění maskován vysokou vlastní permitivitou plniva.

Průběh ztrátového činitele je značně neuspořádaný. U některých vzorků je patrné zvlnění, které bývá způsobeno vlhkostí. Pro teploty do 80 °C mají nejvyšší ztráty vzorky s vyšším hmotnostním plněním (5 a 8 %). Při teplotě 100 °C vykazují všechny plněné vzorky téměř stejné ztráty, jen čistý epoxid má ztráty vyšší.

Hodnoty relativní permitivity a ztrátového činitele při 120 °C jsou pravděpodobně zatíženy značnou chybou v důsledku nedokonalé stabilizace teploty.

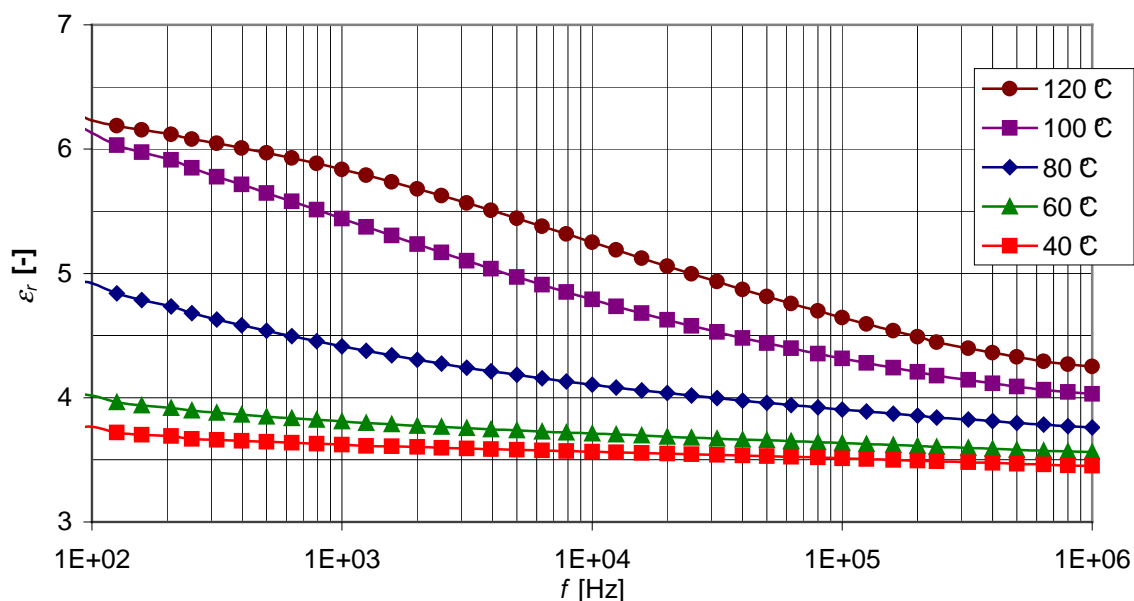
Vzorky s tříprocentním hmotnostním plněním vykazovaly nejlepší parametry všech měřených veličin. To by mohlo poukazovat na fakt, že při tomto plnění bylo

dosaženo perkolačního limitu a dalším zvyšováním hmotnostního plnění k dalším strukturálním změnám v materiálu nedochází a jeho vlastnosti se dále nezlepšují.

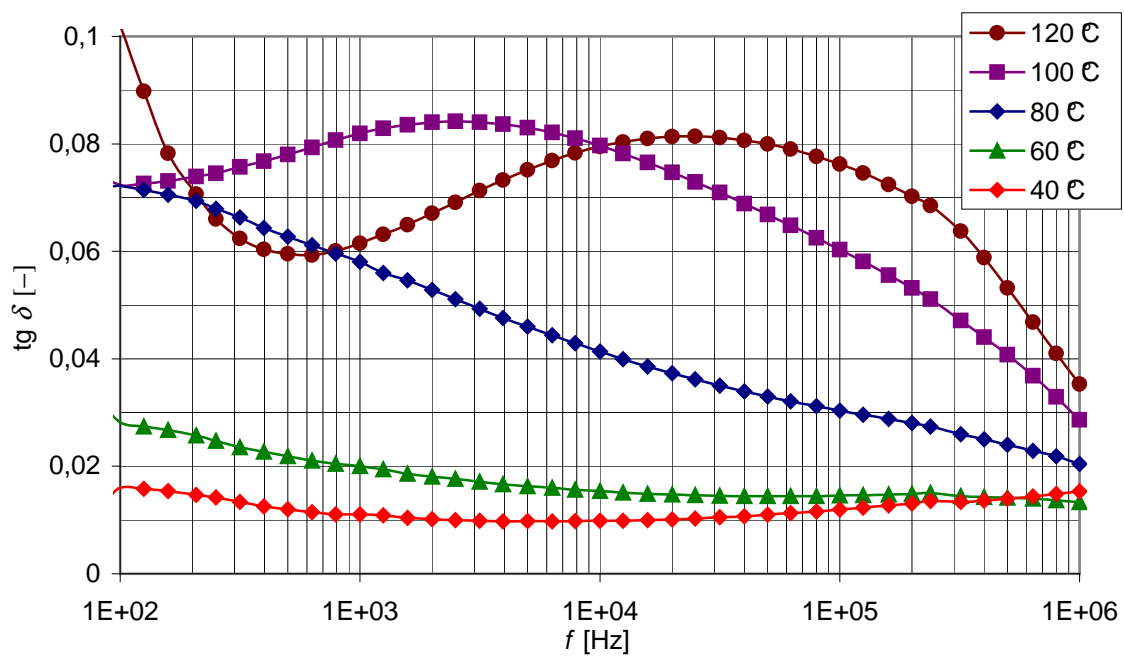
Měření frekvenčně teplotní závislosti permitivity a ztrátového činitele

Předloženy jsou následující závislosti:

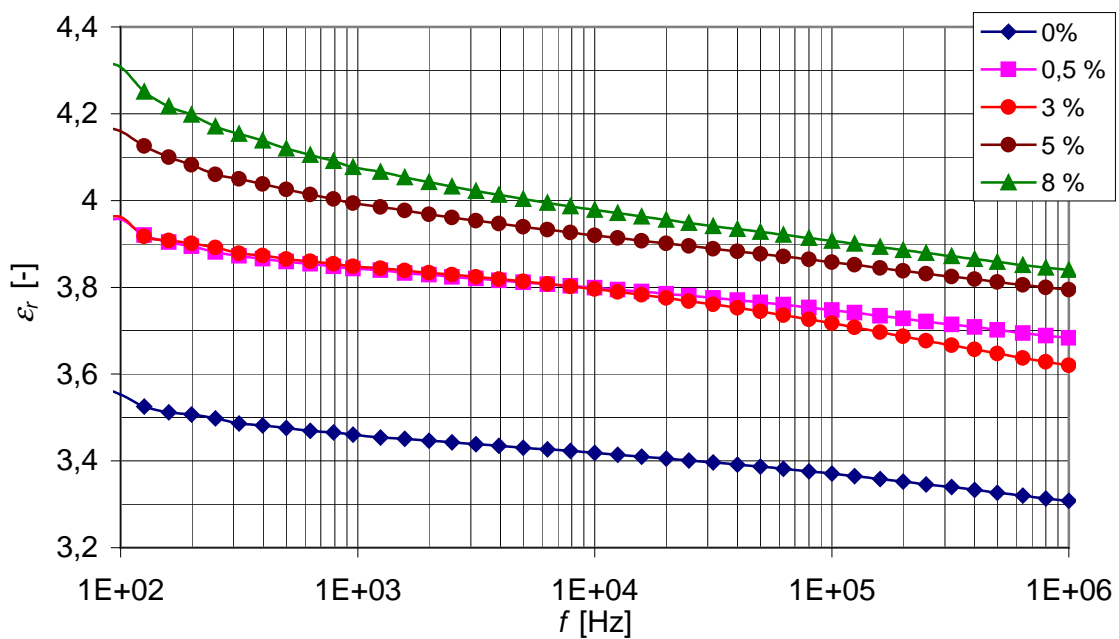
- Frekvenční závislost relativní permitivity 3% vzorku s parametrem teploty
- Frekvenční závislost ztrátového činitele 3% vzorku s parametrem teploty
- Frekvenční závislost relativní permitivity při teplotě 40 °C s parametrem plnění
- Frekvenční závislost ztrátového činitele při teplotě 40 °C s parametrem plnění
- Frekvenční závislost relativní permitivity při teplotě 120 °C s parametrem plnění
- Frekvenční závislost ztrátového činitele při teplotě 120 °C s parametrem plnění
- Porovnání naměřené a vypočtené relativní permitivity pro jednotlivá plnění při frekvenci 1 MHz



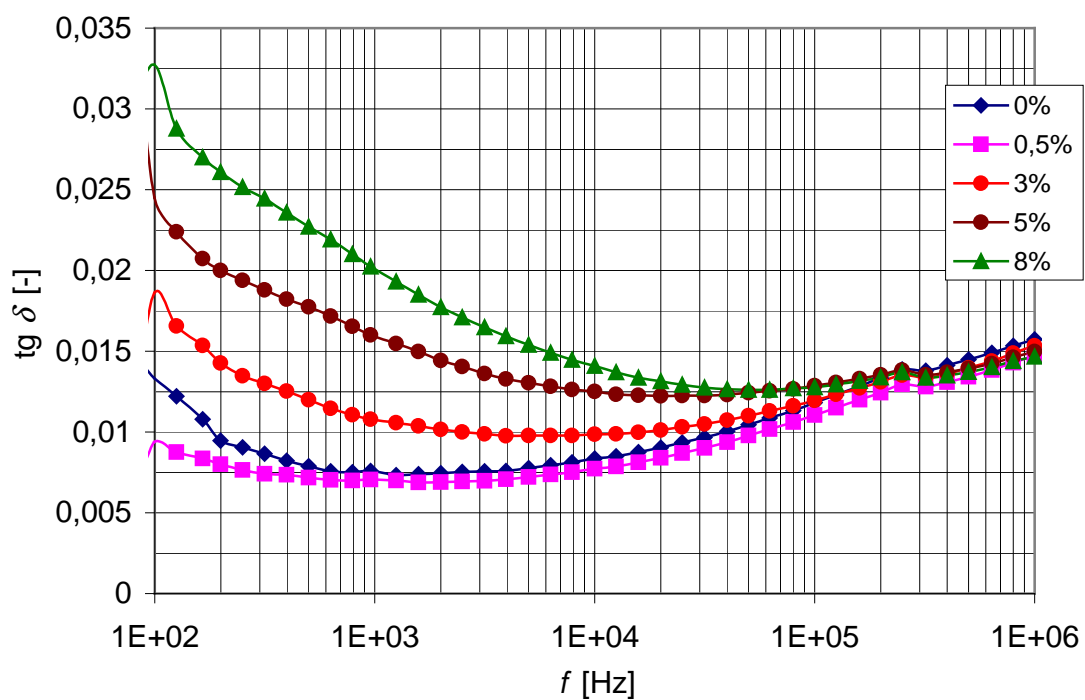
Obr. 38: Frekvenční závislost relativní permitivity 3% vzorku s parametrem teploty



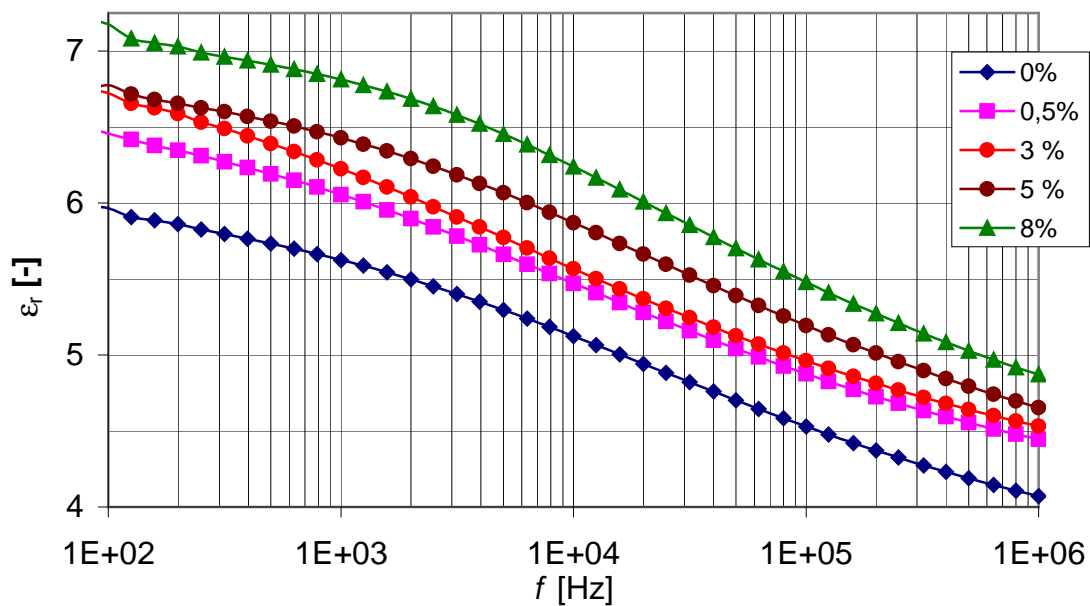
Obr. 39: Frekvenční závislost ztrátového činitele 3% vzorku s parametrem teploty



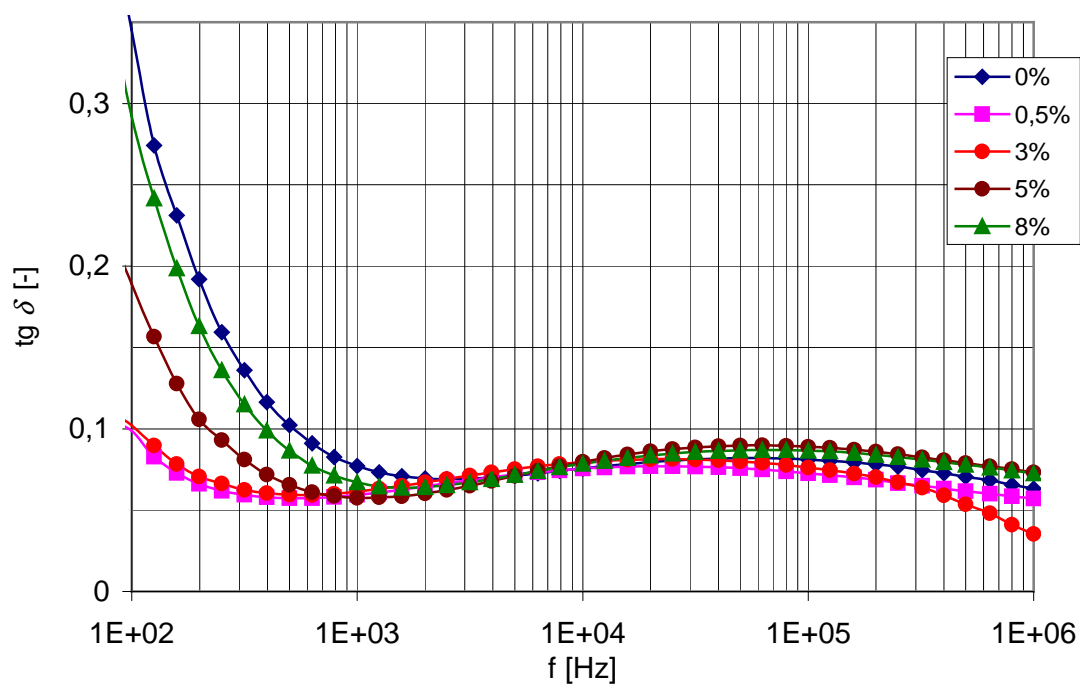
Obr. 40: Frekvenční závislost relativní permitivity při teplotě 40 °C s parametrem plnění



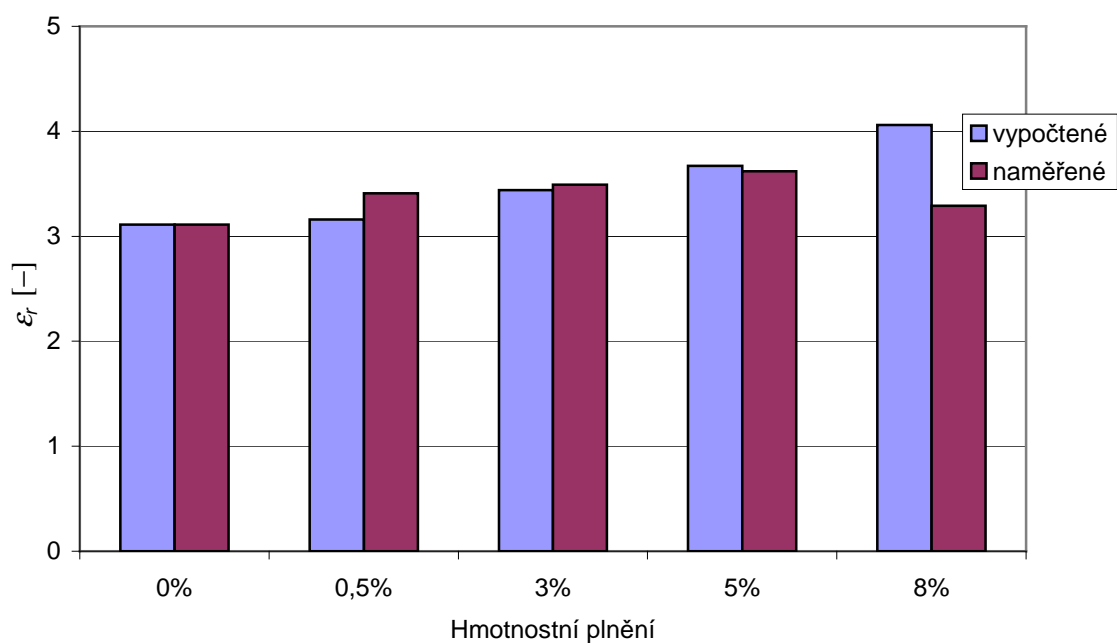
Obr. 41: Frekvenční závislost ztrátového činitele při teplotě 40 °C s parametrem plnění



Obr. 42: Frekvenční závislost relativní permitivity při teplotě 120 °C s parametrem plnění



Obr. 43: Frekvenční závislost ztrátového činitele při teplotě 120 °C s parametrem plnění



Obr. 44: Porovnání naměřené a vypočtené relativní permitivity pro jednotlivá plnění při frekvenci 1 MHz

Na obr. 38 je frekvenčně teplotní závislost relativní permitivity 3% vzorku. Se vzrůstající teplotou permitivita vzorku roste. Ve frekvenční oblasti na grafu frekvenčně teplotní závislosti ztrátového činitele (obr. 39) lze pozorovat odeznívající polarizační mechanismus, jehož maximum ztrát se posunuje s klesající teplotou, v souladu s teorií, směrem k nižším frekvencím. Pro teplotu 80 °C se lokální maximum posouvá pod hranici námi měřených 100 Hz a pro nižší teploty je patrné už jen mírné doznívání ztrát pro frekvence do 1 kHz. S tím koresponduje i průběh relativní permitivity, která klesá v souladu s průběhem ztrát.

Tvar průběhů těchto veličin je pro všechny série vzorků typický a pro jednotlivá plnění se významně neliší.

Jak lze vyčíst z obrázků 40 a 42 permitivita vzorků roste s hmotnostním plněním oxidu titaničitého při všech teplotách. Jen při 40 °C se její hodnoty takřka překrývají pro plnění 0,5 a 3%. S nárůstem teploty značně narůstá i permitivita a její pokles je strmější.

S teplotou se značně mění hodnoty ztrátového činitele, jak je vidět na obr. 42 a 43. Patrný je především výrazný nárůst hodnot $\tan \delta$ se vzrůstající teplotou. Při 40 °C mají nejvyšší ztráty vzorky s vysokým obsahem plniva. Velikost ztrátového činitele vzorků všech plnění se téměř vyrovnává při frekvenci cca. 250 kHz v malém lokálním maximu a při vyšších frekvencích u vzorků s nižším obsahem příměsi je nárůst ztrátového činitele mírně vyšší.

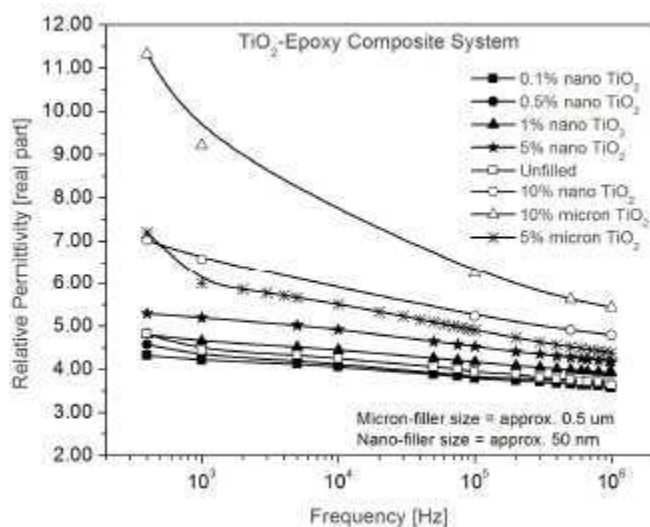
Při teplotě 120 °C je celková hodnota ztrát všech vzorků mnohem vyšší v celém rozsahu frekvencí. Pokles závislosti je se vzrůstající frekvencí je strmější a minimum je v řádu jednotek kHz. Následuje mírný nárůst, který kulminuje okolo 50 kHz a následuje mírný pokles.

Vyšší permitivita a její pozvolnější pokles s nárůstem teploty by mohl být způsoben posunem některých polarizačních mechanismů směrem k vyšším frekvencím. Růst hodnot ztrátového činitele s teplotou by mohl být způsoben strukturálními změnami uvnitř látky. Tomu by napovídalo i měknutí vzorku s teplotou, které silně narůstalo s plněním. Z toho lze vyvodit, že teplota skelného přechodu bude se vzrůstajícím hmotnostním procentem plnění klesat a lze se domnívat, že plnivo významně ovlivňuje strukturu látky.

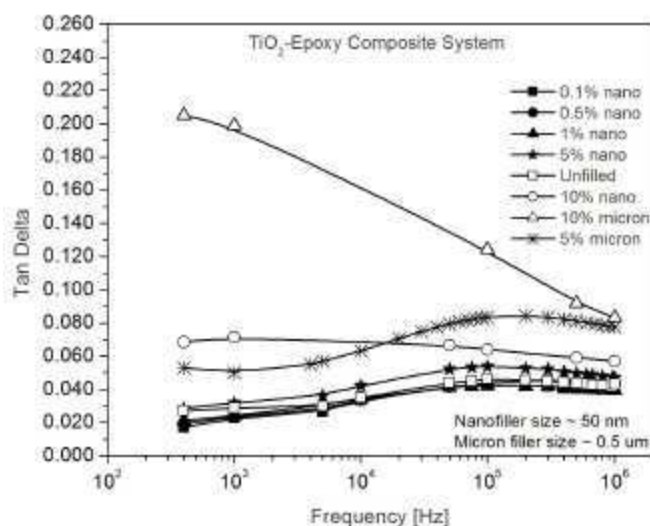
Ze známé relativní permitivity plniva a její odečtené hodnoty z charakteristiky čisté pryskyřice byly pomocí Lichteneckerovy rovnice v logaritmickém tvaru (8) pro chaoticky uspořádané směsné dielektrikum vypočteny teoretické hodnoty permitivity

pro jednotlivá hmotnostní procenta plnění vzorku. Ty jsou na obrázku 44 porovnány se skutečně naměřenými hodnotami, vše pro frekvenci 1 MHz. Z grafu vyplývá, že pro nižší obsah plniva je permitivita vyšší než teoretická hodnota dvousložkového dielektrika, pro vyšší hmotnostní procento plnění naopak nižší a tento trend se vzrůstajícím plněním narůstá. To by opět mohlo poukazovat na změny vnitřní struktury Imateriálu a odpovídalo by dvoufázovému modelu okolí částice (viz kapitola 2.3.2).

Celkový vliv plniva na vlastnosti vzorku je poměrně nejasný. Pro srovnání jsou zde uvedeny naměřené charakteristiky ze zdroje [9].



Obr. 45: Závislost relativní permitivity na frekvenci s parametrem plnění [9]



Obr. 46: Závislost ztrátového činitele na frekvenci s parametrem plnění [9]

4 Závěr

Teoretická část je věnována rozboru obecných vlastností dielektrik a rozboru problematiky zejména polymerních nanokompozitů. Experimentální část je zaměřena na výrobu kompozitů licí epoxidové pryskyřice plněné nanočásticemi oxidu titaničitého v různém hmotnostním procentu plnění a na ověření jejich elektrických vlastností v závislosti na teplotě a frekvenci. V experimentální části bylo dosaženo těchto dílčích závěrů:

Volba materiálů a příprava vzorků

- Příprava vzorků je časově náročná a značně odlišná od přípravy běžných kompozitů
- Je třeba pečlivě volit materiály, zejména z hlediska jejich rozmíchateľnosti
- Vhodně zvolit aplikované postupy míchání, případně vhodně volit dílčí složky pro rozptýlení nanočástic.
- Před vytvrzením důsledně materiál vzorků odplynit
- Věnovat pozornost skladování materiálů, případně je předpřipravit tak, aby negativně neovlivňovaly výrobu vzorků a jejich výsledné vlastnosti
- Strukturu a homogenitu kompozitu sledovat pomocí elektronové mikroskopie

Dielektrické vlastnosti

- Měření zatíženo nepřesností v důsledku nedokonalé přípravy vzorků
- V důsledku nedokonalého rozmíchání nanočástic plniva pravděpodobné omezení efektu nanokompozitu
- Vzrůst hodnoty relativní permitivity se vzrůstajícím obsahem plniva v celém rozsahu frekvencí
- Vzrůst hodnoty relativní permitivity a zvláště ztrátového činitele s teplotou
- Nejasný vliv plniva na rezistivitu a ztrátový činitel
- Dobré vlastnosti vzorků s 3% hmotnostním plněním při měření s frekvencí 50 Hz
- Některé dielektrické vlastnosti a změny vlastností vzorku v závislosti na teplotě a plnění mohou poukazovat na strukturní změny v polymeru

V práci se nepodařilo zcela dosáhnout vytyčených cílů. Zejména příprava vzorků nanokompozitů se ukázala značně obtížnou a proto byla značná část práce věnována

metodice jejich přípravy, analýze chyb a návrhu zlepšení. Zásadní vliv plnění nanočásticemi na strukturu materiálu a jeho dielektrické vlastnosti se prokázat nepodařilo, což v kontextu dostupné technologie a dosažené úrovně vědění v této oblasti není překvapením a nemůže být považováno za neúspěch.

Literatura

- [1] Hassdenteufel, J. a kolektiv: Elektrotechnické materiály. ALFA Bratislava 1978
- [2] Lipták, J., Sedláček, J.: Úvod do elektrotechnických materiálů. ČVUT Praha 2005
- [3] Mentlík, V. a kolektiv: Elektrotechnické materiály. ZČU Plzeň 1995
- [4] Drápal, S.: Materiály a technologie I. ČVUT Praha 1983
- [5] Havlíček, S., Kazelle, J.: Materiály a technologie – Laboratorní cvičení. VUT Brno 1990
- [6] Kolektiv autorů: Materiály a technická dokumentace - Část Materiály v elektrotechnice - Interní učební texty. FEKT VUT
- [7] Kolektiv autorů: Elektrotechnické materiály a výrobní procesy. Interní učební texty. FEKT VUT
- [8] Lewis, J.T.: Nano-Composite Dielectrics: The Dielectric Nature of the Nano-Particle Environment. IEEE Trans. FM, 2006 vol. 126, no. 11, s. 1020-1030.
- [9] Chatterjee, A., Islam, M.S.: Fabrication and characterization of TiO₂-epoxy nanocomposite. Materials Science and Engineering A 487, IEEE, 2008 , s. 574–585
- [10] Singha, S., Thomas, M. J.: Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation Vol. 15, No. 1; February 2008, s. 12-23
- [11] Reijnders, L.: The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites. Polymer Degradation and Stability 94. IBED 2009, s. 873–876

Seznam symbolů

A	[S.m ⁻¹]	materiálová konstanta
a	[m]	poloměr osy otáčení
b	[K]	materiálová konstanta
C	[F]	kapacita
c	[m]	délka osy otáčení
d	[m]	vzdálenost částic
d _i	[m]	tloušťka
E	[V.m ⁻¹]	intenzita elektrického pole
E _p	[V.m ⁻¹]	elektrická pevnost
F	[%]	hmotnostní procento plniva,
G	[S]	elektrická vodivost
I	[A]	elektrický proud
o	[m]	okolí částice
P	[C.m ⁻²]	vektor polarizace
p _i	[Cm]	dipólový moment
P _z	[W]	ztrátový výkon
Q	[C]	elektrický náboj
R	[Ω]	elektrický odpor
R _{im}	[-]	Poměr objemu rozhraní ku základnímu materiálu
R _{ip}	[-]	poměr objemu rozhraní ku objemu částic
r	[m]	poloměr částice
t	[s]	čas
tg δ	[-]	ztrátový činitel
U	[V]	elektrické napětí
V	[m ³]	objem
Y ₀	[S]	rozptylové admitance
Z _s	[Ω]	ztrátovou impedanci
α	[Cm ² V ⁻¹]	polarizovatelnost
β	[K ⁻¹]	materiálová konstanta
δ	[rad]	ztrátový úhel
ε _r , ε'	[-]	relativní permitivita
ε''	[-]	imaginární část komplexní permitivity

ε^*	[-]	komplexní permitivita
φ	[rad]	fázový úhel
γ_v	[S.m ⁻¹]	vnitřní konduktivita
μ_i	[C.m]	indukovaný dipólový moment
ρ_f	[kgm ⁻³]	hustota plniva
ρ_m	[kgm ⁻³]	hustota základního materiálu
ρ_p	[Ω]	povrchová rezistivita
ρ_v	[Ωm]	vnitřní rezistivita
τ	[s]	relaxační doba
ω	[rad.s ⁻¹]	úhlová rychlost